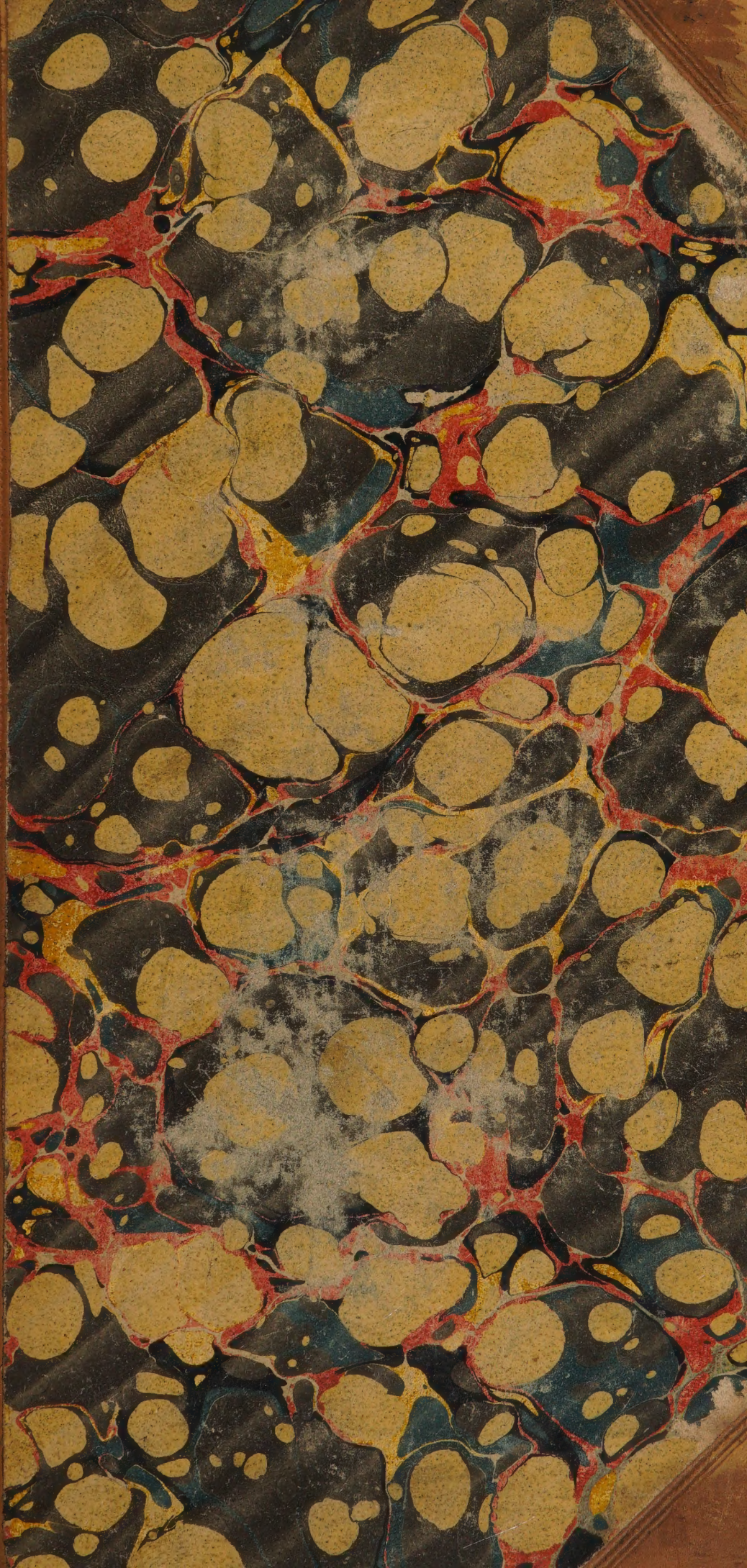


R

KELLY
BINDER
15,
COVERPLACE

+11427

Digitized by the Internet Archive
in 2021 with funding from
Wellcome Library

https://archive.org/details/s7312id1398204

ANNUAIRE

DE CHIMIE

Cet ouvrage se trouve aussi chez les libraires suivants :

ALGER, L. Hachette et Cie.
AMSTERDAM, { Van Bakkenes. / Delachaux père et fils.
ATHÈNES, Nast.
BAYONNE, Jaymebon.
BERLIN, A. Duncker, Hirschwald.
BESANÇON, Bintot.
BORDEAUX, Ch. Lawalle, Chaumas.
BOSTON, Tichnor.
BREST, Lepontois, Robert.
BRUXELLES, Tircher.
CONSTANTINOPLE, Wick.
COPENHAGUE, Host.
DUBLIN, { Fannin et Cie. / Hodges, Smith et Cie.
EDIMBOURG, Maclachan, Stewart et Cie.
FLORENCE, { G. Piatti. / Ricordi et Jouhaud.
GAND, Hoste.
GÊNES, A. Beuf.
GENÈVE, A. Cherbuliez et Cie.
LEIPZIG, { L. Michelsen. / Brockhauss et Avenarius.
LEYDE, { Brill. / Vander Hoeck.
LIÉGE, J. Desoer.
LILLE, Béghin, Wanackere.
LISBONNE, Rolland et Semiond.
LYON, Ch. Savy.
MADRID, Cas. Monier, Jaymebon.
MARSEILLE, Ve Camoin, L. Chaix.
METZ, Lorette, Warion.
MEXICO, H. Brun.
MILAN, Dumolard et fils.
MONTPELLIER, Sevalle.
MOSCOU, { Gauthier. / Urbain et Renaud.
NANCY, Gonet, Grimblot et Cie.
NANTES, Forest aîné.
NAPLES, P. Dufresne, G. Nobile.
NEW-YORK, { W. Radde. / Wiley et Puttmann.
ODESSA, Sauron et Cie.
PERPIGNAN, Alzine, Julia frères.
PÉTERSBOUG, { Bellizard et Cie. / Hauër et Cie. / J. Issakoff.
PORTO, A. Moré.
ROCHEFORT, Penard.
ROME, P. Merle.
ROUEN, Lebrument.
STRASBOURG, { Derivaux. / Ve Levrault. / Treuttel et Würtz.
TOULON, Monge et Villamus.
TOULOUSE, Gimet, Delboy, Senac.
TROYES, Febvre.
TURIN, { J. Bocca, Ch. Schiepatti. / Toscanelli frères.
UTRECHT, Kemink et fils.
VALPARAISO, Floury.
VIENNE, Rohrmann.

DE L'IMPRIMERIE DE CRAPELET, RUE DE VAUGIRARD, 9.

ANNUAIRE
DE CHIMIE

COMPRENANT

LES APPLICATIONS DE CETTE SCIENCE

A LA MÉDECINE ET A LA PHARMACIE

OU

RÉPERTOIRE

DES DÉCOUVERTES ET DES NOUVEAUX TRAVAUX EN CHIMIE

FAITS DANS LES DIVERSES PARTIES DE L'EUROPE

PAR

E. MILLON ET J. REISET

AVEC LA COLLABORATION

DE M. J. NICKLÈS

1849

A PARIS

CHEZ J. B. BAILLIÈRE

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE NATIONALE DE MÉDECINE

17, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

A LONDRES, CHEZ H. BAILLIÈRE, 219, REGENT-STREET

A MADRID, CHEZ C. BAILLY-BAILLIÈRE, CALLE DEL PRINCIPE,

1849

TABLE DES MATIÈRES.

CHIMIE MINÉRALE.

FAITS GÉNÉRAUX DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE.

1. Recherches sur le dimorphisme..... Page 1
Id. Sur les rapports qui existent entre la forme et la composition de quelques corps..... *ibid.*
Id. Sur l'isomorphisme des oxydes RO et R^2O^3..... *ibid.*
2. Recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le sens du pouvoir rotatoire 4
3. Rapports entre la composition et la forme..... 8
4. De l'universalité du magnétisme..... 10
Id. Des mouvements que présente la flamme soumise à l'influence électro-magnétique..... *ibid.*
Id. De l'action électro-magnétique sur les vapeurs d'eau et d'alcool..... *ibid.*
Id. De l'influence supposée du magnétisme sur les actions chimiques..... *ibid.*
Id. Influence du magnétisme sur la lumière polarisée..... *ibid.*
Id. Sur les rapports entre la lumière et le magnétisme, et sur les différences entre les états ferromagnétique et diamagnétique de la matière..... *ibid.*
Id. Sur le diamagnétisme de la flamme et des gaz..... *ibid.*
Id. Sur l'état magnétique de toutes les substances..... *ibid.*
Id. Sur de nouvelles relations entre l'électricité, la lumière et le magnétisme..... 11
Id. Rapports entre le magnétisme et le diamagnétisme..... *ibid.*
Id. Action répulsive des pôles de l'aimant sur les axes optiques des cristaux..... *ibid.*
Id. Influence des aimants sur les liquides et les gaz..... *ibid.*
Id. Polarité diamagnétique..... *ibid.*
Id. Détermination de l'intensité des forces magnétiques et diamagnétiques..... *ibid.*
Id. Sur la loi qui règle la dépendance du magnétisme et du diamagnétisme de la température..... *ibid.*
Id. Recherches sur les effets rotatoires (optiques) des pôles d'un électro-aimant sur les corps solides transparents..... *ibid.*

4. Action de l'électro-aimant sur les corps diamagnétiques. Page 11
Id. Effets du diamagnétisme d'après la loi des courants induits.... *ibid.*
Id. Sur la théorie du diamagnétisme..... *ibid.*
Id. Sur la polarisation circulaire magnétique..... *ibid.*
Id. Expériences sur le diamagnétisme..... *ibid.*
5. Influence de l'oxygène libre sur la pile électrique..... 18
6. Oxydation de l'oxygène développé au moyen d'un courant électrique..... 19
7. Sur des effets particuliers de refroidissement de l'hydrogène et de ses composés dans les cas d'ignition voltaïque..... 20
8. Sur les chaleurs spécifiques..... 21
9. Sur la chaleur spécifique de quelques liquides..... 26
10. Sur la loi qui règle la chaleur latente de vaporisation..... 28
11. Sur les points d'ébullition; sur l'équivalent de la silice..... 30
12. Relation entre le coefficient d'élasticité des métaux et leur chaleur latente de fusion..... 32
13. Sur la décomposition de l'eau par la chaleur..... 33
14. Sur les causes d'erreurs qui peuvent se produire dans la densité des corps solides à l'état de division extrême..... *ibid.*
Id. Sur la densité des corps solides..... *ibid.*
15. Sur la détermination de la densité des liquides..... 36
16. Nouvelle méthode pour déterminer la densité des gaz. — Densité de l'oxygène, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'acide sulfureux..... 37
17. Poids de l'atmosphère..... 40
18. Expériences sur la cristallisation à une haute pression..... *ibid.*
19. Mémoire sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche et sur ses applications à la reproduction des espèces minérales..... 41
20. Étude des phénomènes relatifs à la polarisation rotatoire des liquides..... *ibid.*
Id. Recherches sur la chaleur dégagée pendant les combinaisons chimiques..... *ibid.*
21. Recherches sur les matières réfractaires..... 43

MÉTALLOIDES LIBRES ET COMBINÉS.

Carbone.

22. Sur quelques propriétés du charbon..... 46
23. De l'oxydation du diamant par voie humide..... *ibid.*
24. Action du charbon végétal sur le chlore, le brome, l'iode, etc. 47
25. Préparation du sulfure de carbone..... *ibid.*
26. Sur l'absorption du gaz acide carbonique par l'acide sulfurique. 48

Soufre

27. Sur les acides polythioniques et sur quelques hyposulfites..... *ibid.*
28. Décomposition de l'acide sulfurique par l'hydrogène sulfuré... 55

29. Préparation de l'acide sulfurique sec et fumant..... Page 56
30. Sur la combinaison de l'acide sulfureux avec l'eau..... *ibid.*
31. Des combinaisons de l'acide sulfurique avec l'eau..... 57

Sélénium.

32. Sur la densité du sélénium..... 58
33. Présence du sélénium dans l'iodure de potassium du commerce. 59
34. Analyse du chloride liquide de sélénium..... *ibid.*

Phosphore.

35. Sur une nouvelle modification du phosphore..... 60
36. Sur l'odeur du phosphore..... 65

Azote.

37. Sur le protoxyde d'azote liquide..... 66
38. Mémoire sur l'eau régale..... 67

Chlore, Iode, Brome.

39. Note sur l'acide hypochloreux et les chlorures de soufre..... 71
40. Présence de l'iode dans le *jungermannia albicans*..... 72
41. Encre faite avec l'iode..... *ibid.*
42. Sur la chaleur spécifique du brome..... *ibid.*
43. Mémoire sur des propriétés particulières de l'iode, du phosphore, de l'acide azotique, etc..... 73

Silicium.

44. Recherches sur les combinaisons du silicium..... *ibid.*

Ozone.

45. Sur la production de l'ozone au moyen de l'oxygène..... *ibid.*

Air atmosphérique.

46. Rapport sur la nature de l'air et de l'eau des villes..... 74

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX ET SUR LES SELS.

47. Mélanges frigorifiques..... 76
48. Sur quelques hydrures métalliques..... *ibid.*
49. Action de la vapeur d'eau sur les sels..... 77
50. Action du fer et du zinc sur l'acide sulfurique et ses combinaisons..... 78
51. Action de l'acide carbonique solide sur les oxydes..... 82
52. Recherches sur les hydrates..... 83
53. Mémoire sur les carbonates métalliques..... 84

54. Sur la solubilité de quelques carbonates dans l'acide carbonique..... Page 90
55. Sur les phosphates..... *ibid.*
56. Sur quelques pyrophosphates doubles..... 96
57. Sur quelques phosphates et pyrophosphates..... 97
58. Sur le chloride arsénieux et sur les arsénites..... 99
59. Sur les nitrites..... 102
60. Sur quelques chlorures doubles de la série magnésienne..... 106

MÉTAUX LIBRES ET COMBINÉS.

Sodium.

61. Sur la fabrication de la soude artificielle..... 107
62. Sur la présence de l'iodure de sodium dans différents échantillons de sel gemme..... 111
63. Nouvelle combinaison de l'acide borique avec la soude..... *ibid.*

Calcium.

64. Sur le phosphure de chaux..... 112
65. Sur le dosage de l'acide pyrophosphorique, et sur la composition des phosphates calcaires..... *ibid.*
66. De la solubilité du phosphate des os dans la solution aqueuse du chlorure de sodium et de quelques sels..... 113

Baryum.

67. Sur le phosphate de baryte..... 114

Magnésium.

68. Sur l'équivalent de la magnésie..... 115

Zirconium.

69. Sur la densité de la zircone..... *ibid.*

Aluminium.

70. Propriétés électriques et magnétiques de l'aluminium..... 116
71. Sur quelques propriétés de l'alumine..... 117
72. Sur la densité de l'alumine, de la glucine, de la magnésie et de l'oxyde de fer..... *ibid.*
73. Action de l'hydrogène sulfuré sur les sels de zinc en présence d'un acide libre..... 119

Fer.

74. Analyse du fer forgé produit par cémentation avec la fonte... *ibid.*
75. Moyen de distinguer le protoxyde de fer d'avec le peroxyde, à l'aide du chalumeau..... 120
76. Action de l'acide nitrique sur le fer au point de vue galvanique. *ibid.*

77. Coloration bleue de la flamme du chalumeau par le fer sous l'influence du chlore..... Page 122
78. Formation d'acide ferrique ou manganique dans l'acide phosphorique fondant..... 123
79. Précipitation du fer par les sulfhydrates alcalins en présence de l'acide tartrique..... ..... *ibid.*
80. Des dangers qui peuvent résulter dans les constructions de l'action des dissolutions salines, notamment de l'urine sur le fer. *ibid.*

Manganèse.

81. Sur le carbonate de protoxyde de manganèse natif..... 124
82. Sur les phosphates de manganèse..... *ibid.*
83. Essai pour préparer des sels de sesquioxyde de manganèse..... 126

Étain.

84. Sur l'isomérie de l'acide stannique..... 128
85. Mémoire sur quelques sels à base de protoxyde d'étain..... 130

Bismuth.

86. Sur la coloration du bismuth par la voie galvanique..... 134
87. Sur les nitrates de bismuth..... 135
88. Sur l'eau du nitrate de bismuth..... 136
89. Sur les nitrates de cuivre et de bismuth..... 137

Plomb.

90. Sur les phosphates de plomb 138
91. Action de la lumière sur l'iodure de plomb mêlé d'empois d'amidon..... ..... *ibid.*

Cuivre, Uranium.

92. Sur un précipité noir qui se forme au pôle électro-positif pendant la décomposition du sulfate de cuivre par la pile..... 139
93. Sur les combinaisons de l'oxyde d'urane avec les acides phosphorique et arsénique; analyse du chalkolithe et de l'uranite..... 140
94. Arséniate double d'urane et de cuivre..... 144

Arsenic.

95. Sur la précipitation de l'arsenic par l'hydrogène sulfuré..... *ibid.*

Chrome.

96. Sur quelques composés de chrome.... ..... *ibid.*
Id. Sur le protoxyde de chrome..... *ibid.*

Titane.

97. Titane trouvé dans un haut fourneau..... Page 152

Molybdène.

98. Sur le molybdène, son équivalent, et quelques-unes de ses combinaisons..... 153

Ilménium.

99. Sur l'ilménium..... 166

Niobium.

100. De l'influence de la température sur le poids spécifique de l'acide niobique..... *ibid.*

Pélopium.

101. Sur la densité de l'acide pélopique..... 167

Tantale.

102. Sur la densité de l'acide tantalique..... 168

Mercure.

103. Sur le poids atomique du mercure..... *ibid.*
104. Sur la congélation du mercure et sur sa chaleur latente de fusion..... 169
105. Recherches sur les oxydochlorures de mercure..... 173
106. Sur les nitrates de mercure..... 175
107. Recherches sur l'action chimique de quelques acides et de quelques sels acides sur le chlorure amidomercurique..... 176

Argent.

108. Sur la réduction du chlorure d'argent..... 177

Or, platine, palladium.

109. Sur la présence du platine dans les monnaies aurifères..... *ibid.*
110. Recherches sur les divers composés platiniques dérivés du sel vert de Magnus..... 178
111. Sur le palladium..... *ibid.*
112. Sur deux nouveaux sels d'or..... 180

Analyses et procédés analytiques.

113. De l'emploi de l'hydrogène sulfuré dans les analyses par la voie sèche..... *ibid.*

114. Dosage de l'acide carbonique..... Page 181
115. Sur un nouveau procédé pour analyser le graphite naturel et artificiel..... 182
116. Sur l'analyse des composés oxygénés du soufre..... *ibid.*
117. Sur le dosage du brome dans les soles salines..... 183
118. Sur la séparation de la magnésie d'avec les alcalis..... 185
119. Séparation des alcalis d'avec la magnésie au moyen du carbonate d'argent..... *ibid.*
120. Sur l'analyse des combinaisons qui renferment des phosphates, des silicates et des arséniates d'alumine, d'oxyde de fer et de manganèse..... 186
121. Dosage de l'arsenic..... 191
122. Sur la séparation de l'antimoine d'avec l'arsenic..... 192
123. Dosage de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain..... *ibid.*
123 *bis*. Sur l'emploi du sel ammoniac dans la chimie analytique.... 614
124. Sur le dosage de l'acide molybdique..... 193
125. Procédé mécanique pour déterminer la composition chimique des roches..... 194
126. Manière d'enlever les taches de nitrate d'argent sur le linge... 195
127. Des actions qu'exercent les radiations solaires sur les plaques d'iodure, de chlorure et de bromure d'argent lorsqu'elles sont modifiées par des verres rouges, orangés et jaunes, et aussi par les vapeurs de l'atmosphère..... *ibid.*

Alliages, verres.

128. Sur quelques alliages ou amalgames..... *ibid.*
129. Analyse de quelques variétés de cuivre de Chine..... 198
130. Sur la densité des alliages d'argent, et sur les pertes que l'argent monnayé éprouve par la circulation..... 199
131. Falsification de l'or à l'aide du zinc..... 200
132. Sur le verre aurifère..... *ibid.*
133. Sur les scories de hauts fourneaux..... *ibid.*

MINÉRAUX.

134. Relation entre la composition atomique et les formes cristallines..... 205
135. Sur les causes de variations dans les angles des cristaux artificiels..... 207
136. Sur l'efflorescence..... 209
137. Sur quelques objections qu'on a faites à la théorie de l'isomorphisme polymère..... 210
138. Sur les minéraux hétéromères en général et sur la composition des épidots..... 212
139. Étude des produits volcaniques de l'Hékla..... 219
140. Analyse de minéraux..... 222
141. Idem..... 226

142. Présence du succin dans les bois fossiles ..... Page 228
143. Sur un hydrate naturel d'acide silicique..... ibid.
144. Sur le chloropale..... 229
145. Analyse de quelques grès cérames..... 230
146. Recherches sur les minéraux tantalifères..... 232
147. Sur le vanadiate de cuivre et le psylomélane..... 233
Id. Sur le psylomélane..... *ibid.*
148. Sur le tétradymite de Schubkau..... 235
149. Sur la struvite..... 236
Id. Sur le bicarbonate d'ammoniaque natif..... *ibid.*
150. Composition du sel gemme, des eaux mères et de ses produits, des salines de Wurtemberg..... 237
151. Analyse du spath calcaire d'Andréasberg..... 240
152. Analyse du coprolithe..... 241
153. Sur la composition chimique du chiolithe..... *ibid.*
154. Sur le kéramohalite..... 242
155. Sur le kréittonite, nouvelle variété de spinelle..... *ibid.*
156. Sur le bagrationite, nouveau minéral..... 243
157. Analyse de la pyrolusite de Krettaich..... 244
158. Sur la composition de la pierre météorique de Juvénas, et sur les acides phosphorique et titanique qu'elle contient..... *ibid.*
159. Sur le fer météorique de Braunau 245
160. Sur le fer météorique de Seelasgen..... *ibid.*
161. Sur la composition chimique de la pyrite magnétique..... 247
162. Sur l'arséniure de cobalt..... *ibid.*
163. Sur l'hydrate de nickel, nouveau minéral..... 248
164. Analyse d'un minerai de nickel..... 249
165. Sur le medjidite et le liebigite..... *ibid.*
166. Sur un minéral analogue à l'aurichalcite..... 250
167. Sur la condurrite..... *ibid.*
168. Sur l'aphtonite, nouveau minéral argentifère..... 251
169. Analyse d'un amalgame d'or natif..... *ibid.*
170. Sur les minerais d'or et de platine..... 252
171. Composition de l'or de la Californie..... *ibid.*
172. Sur un hydrosilicate d'alumine..... 253
Id. Sur la forme cristalline du malakon..... *ibid.*
173. Analyse d'un schiste à base de magnésie de Villa-Rota..... 254
174. Oligoclase à base de chaux 255
175. Sur la terre verte de Vérone..... *ibid.*
176. Analyse de la chabasite..... 257
177. Sur la diorite orbiculaire de Corse..... *ibid.*
178. Sur l'harmotome à base de chaux..... 258
179. Sur un nouveau minéral..... 259
180. Sur une nouvelle zéolithe..... *ibid.*
181. Sur une variété d'asbeste de Zœblitz..... 260
Id. Sur le chrysothil des Vosges..... *ibid.*
182. Sur la composition de l'hisingérite..... 261
183. Analyse du wolkhonskoït d'Okhansk..... 262
184. Sur l'agalmatholithe..... *ibid.*

Eaux minérales.

185. Examen comparatif des principales eaux minérales salines d'Allemagne et de France, sous le rapport chimique et thérapeutique..... Page 263
186. Analyse d'eaux minérales de la vallée de l'Isère, et rôle physiologique de ces eaux..... 265
187. Eaux minérales de l'Orient..... 271
188. Analyse chimique des eaux qui alimentent les fontaines publiques de Paris..... 273
189. Recherches de l'arsenic dans les eaux et dans les dépôts de plusieurs sources minérales d'Alsace..... 276
190. Analyse des dépôts de plusieurs sources ferrugineuses et de quelques terrains riches en oxyde de fer..... 277
191. Sur le précipité produit dans les eaux de source et de rivière.. 278
192. Analyse de l'eau de puits de Wiesbaden..... 279
193. Analyse de l'eau de mer prise à différentes profondeurs..... *ibid.*
194. Analyse d'une eau minérale de Mondorff, près de Luxembourg..... 280
195. Analyse de l'eau minérale de Siradau..... 281
196. Analyse de l'eau de trois sources ferrugineuses découvertes au Cayla, près Aubin (Aveyron)..... *ibid.*
197. Analyse de l'eau ferrugineuse de Valmont..... 282
198. Sur une eau ferrugineuse découverte à Bagnères-de-Bigorre... 283
199. Analyse de l'eau minérale de Rieumajou..... *ibid.*
200. Analyse de l'eau minérale de Tongres (Belgique)..... 284

CHIMIE ORGANIQUE.

GÉNÉRALITÉS SUR LES SUBSTANCES ORGANIQUES.

201. Sur les dosages d'azote..... 285
202. Sur la loi de saturation des combinaisons copulées..... 286
203. De l'influence du temps sur la formation des combinaisons chimiques..... 287
204. Recherches relatives à l'action du perchlorure de phosphore sur les matières organiques..... 288
205. De l'action de l'acide hydrosulfurique sur les nitryles..... *ibid.*
206. Sur le dosage du phosphore dans les combinaisons organiques.. 289
207. Sur les deux états du soufre dans les matières organiques..... 290
208. Observations de chimie organique..... 291

AMMONIAQUE, CYANOGÈNE ET PRODUITS QUI EN DÉRIVENT.

209. Sur l'ammoniaque de l'atmosphère..... 293
210. Notice sur la fabrication des cyanures par l'azote de l'air..... *ibid.*

211. Sur les ferrocyanures de strychnine et de brucine. .... Page 296
212. Sur quelques combinaisons doubles du cyanure de mercure... 298
213. Sur une combinaison de chlorhydrate de strychnine avec le cyanure de mercure..... 300
214. Sur quelques cuprocyanures..... 301
215. Préparation du ferricyanure de potassium ..... *ibid.*
216. Formation du prussiate rouge par voie galvanique..... 302
217. Analyse du cyanure de plomb..... *ibid.*
218. Sur la constitution et la nomenclature des fulminates..... *ibid.*
219. Préparation du cyanate de potasse et de l'urée..... *ibid.*
220. Formation d'urée et de sulfocyanogène au moyen de l'acide fulminique..... 303
221. Sur la transformation de l'oxamide en urée..... 304
222. Dosage de l'urée..... 305
223. Oxydation de l'acide urique au moyen du ferricyanure de potassium..... 307

ALCOOLS.

Alcool acétique et ses dérivés, alcool amylique ou valérique.

224. Sur l'éther cyanique et le cyanurate de méthylène..... 310
225. Sur les produits de décomposition de l'éther cyanhydrique.... *ibid.*
226. Sur deux nouvelles combinaisons de l'acide phosphorique avec l'éther..... 313
227. Sur la stabilité des sulfovinates..... 318
228. Sur quelques produits de décomposition de l'aldéhyde..... 319
229. Sur la chloracétamide et la chlocarbétamide..... 322
230. Sur la préparation du chloroforme..... 323
231. Note sur de nouveaux dérivés de l'iodoforme..... 324
232. Sur l'alcool absolu..... *ibid.*
233. Action de l'acide nitrique sur l'huile de pomme de terre..... 325
234. Sur l'existence de deux nouveaux corps de la série amylique.. 326
235. Sur l'œnanthol et ses produits de décomposition..... 327
236. Sur la constitution chimique des acides volatils à 4 équivalents d'oxygène, et sur celle des nitriles..... 329

ACIDES DÉRIVÉS DES ALCOOLS ET ACIDES GRAS.

237. Sur les acides gras du beurre de coco..... 331
238. Préparation de l'acide formique..... 334
239. Sur la composition du butyrate de cuivre..... *ibid.*
240. Sur une combinaison d'acide butyrique et d'arsenic..... 335
241. Sur le valérate de zinc..... *ibid.*

SÉRIE BENZOIQUE.

242. Sur de nouveaux corps chlorés. 336

AMIDON, SUCRE, LIGNEUX.

243. Sur l'amiduline..... Page 336
244. Préparation d'un tissu idioélectrique..... 337
245. Emploi du chlore pour purifier le sucre de betteraves..... *ibid.*
246. Emploi de l'ammoniaque dans la fabrication du sucre de betteraves..... 338

ACIDES ORGANIQUES.

247. Sur l'acide mellitique..... *ibid.*
Id. Sur l'acide mellitique et ses produits de décomposition..... *ibid.*
248. Sur les combinaisons euxanthiques et les produits de l'action du chlore sur l'acide citrique..... 343
249. Différences entre l'acide lactique du sucre et celui retiré de la chair musculaire..... 344
250. Sur le lactate de bismuth..... 346
251. Recherches sur les modifications des acides tartrique et paratartique par la chaleur..... 347
252. Sur l'eau de quelques tartrates..... 349
253. Sur le tartrate d'antimoine et de strontiane, et sur une combinaison de ce sel avec le nitrate de strontiane..... 350
254. Sur l'acide pyrotartrique..... 351
255. Sur quelques acides organiques..... 355
256. Sur l'acide cafiétannique.—Sur l'acide de l'*ilex paraguayensis*.. *ibid.*
257. Sur l'identité de l'acide picrique, de l'acide chrysolépique et de l'acide nitrophénisique..... 357
Id. Sur l'acide picrique..... *ibid.*
258. Note sur l'idendité des acides picrique et chrysolépique..... 358
259. Sur la chloropicrine..... 359
260. Action du chlore sur l'acide anilique..... 361
261. Sur une espèce particulière d'huile de baleine..... *ibid.*
262. Sur les principes solides de l'huile de ricin..... 364
263. Sur l'acide ricinolique..... *ibid.*

CIRE.

264. Sur la nature chimique de la cire..... 365
265. Sur les produits de distillation de la cire d'abeilles, et sur un corps résineux des végétaux parasites..... 371
266. Sur un corps cireux retiré du succin..... 372

ESSENCES ET RÉSINES.

267. Recherches sur les huiles essentielles..... 373
Id. Remarques au sujet du travail précédent..... *ibid.*
268. De l'action de l'acide hydrosulfurique sur le cumène nitrique et binitrique..... 374

269. Sur le prétendu hydrate de térébenthine..... Page 375
270. De l'action de l'acide nitrique fumant et du mélange d'acides sulfurique et nitrique sur le salicylate de méthylène et son isomère l'acide anisique..... 377
271. Recherches sur les combinaisons du camphre..... 380
272. Action de l'acide nitrique sur le camphre..... 381
273. Recherches sur les principes constituants du baume de Tolu... 382
274. Sur la distillation de la résine commune..... 388
275. Sur la résine de Dammar..... 389
276. Sur la résine de gayac..... 392
277. Sur l'oxydation du sang-dragon par l'acide nitrique..... *ibid.*

ALCALIS ORGANIQUES.

278. Recherches sur les bases organiques volatiles..... 393
279. Recherches sur quelques alcalis organiques, à l'aide du microscope..... 406
280. Sur les alcaloïdes chlorés et bromés..... 407
281. Sur les phosphates à bases organiques..... 408
282. Nouvelle base organique de l'opium..... 409
283. Sur deux dérivés de la morphine et de la narcotine..... 410
284. Mémoire sur les combinaisons du platine avec la nicotine..... 411
285. Action de l'acide nitrique sur la brucine..... 412
286. Analyse de l'hyposulfite de quinine..... 413
287. Sur un nouvel alcaloïde (pseudo-quinine)..... *ibid.*
288. Sur un nouvel alcaloïde du quinquina..... 415
289. Note sur le furfurol..... *ibid.*
290. Recherches sur les anilides..... 417
291. Recherches sur les sels anilico-platiniques..... 422
292. Sur la créatine et la créatinine..... 423
Id. Présence de la créatine dans les muscles de l'homme..... *ibid.*
Id. Sur l'acide inosique de la chair musculaire..... *ibid.*

PRINCIPES VÉGÉTAUX INDÉTERMINÉS ET MATIÈRES COMPLEXES.

293. Présence de la berbéridine dans la racine de columbo..... 425
294. Sur l'agrostemmine..... *ibid.*
295. Sur la composition de l'aposépédine ou leucine..... 426
296. Sur la garance..... 427
297. Sur le rouge d'harmaline..... 439
298. Suite aux recherches sur les graines de *peganum harmala*..... 440
299. Sur le bois de Santal..... 446
300. Sur la composition de l'orcine et de ses dérivés..... *ibid.*
301. Sur les principes colorants des lichens..... 447
Id. Sur l'alpha et bêta orcine..... *ibid.*
302. Sur la composition du quinon..... 452
303. Recherches sur la composition chimique de l'asparagine et de l'acide aspartique..... 453

304. Action des acides sur l'amygdaline..... Page 454
305. Sur la constitution chimique de la cholestérine..... *ibid.*
306. Mémoires sur les principes immédiats des végétaux, leur nature et la manière de les obtenir..... 457
307. Sur le thé et le café colorés artificiellement..... *ibid.*
308. Sur un principe particulier de l'œnanthe fistuleuse..... 458
309. Sur les feuilles de laurier-cerise..... 459
310. Sur la racine de meum..... 460
311. Analyse des baies de la vigne sauvage (*vitis sylvestris*)..... *ibid.*
312. Examen chimique des feuilles de séné..... *ibid.*
313. Sur le haschisch..... 461
314. Sur le gutta-percha..... *ibid.*
315. Examen analytique des bois de chêne employés dans la tonnellerie et de leur action sur les vins et les alcools..... 462
316. Présence du cuivre dans les tourteaux de lin du commerce.... *ibid.*
317. De la proportion d'eau et de ligneux contenue dans le blé et dans ses principaux produits..... 463
318. Sur les falsifications des céréales..... 486
319. Sur les sophistications des farines..... 495

FERMENTATION.

320. Observations sur la nature du ferment..... 498
321. Moyen de désacidifier les vieux vins du Rhin..... 501

PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DES VÉGÉTAUX.

322. Recherches sur différents combustibles..... *ibid.*
323. Conservation des bois de construction et particulièrement des traverses de chemins de fer..... 502
324. Mémoire sur la carbonisation du bois par la vapeur d'eau..... 503
325. Sur un nouveau produit de la distillation du bois..... 504

Cendres.

326. Sur les analyses des cendres de plantes..... 505
327. Sur l'analyse des cendres de plantes..... 506
328. Analyse des cendres de houblon..... *ibid.*

RECHERCHES CHIMICO-PHYSIOLOGIQUES SUR LES VÉGÉTAUX.

329. Mémoire sur la maturation des fruits..... 507
330. Sur le développement et la composition des conferves..... 515
331. Nouveau procédé de culture de la vigne..... 517
332. Recherches comparatives des substances minérales contenues dans les différentes parties du marronnier d'Inde (*æsculus hippocastanum*)..... 518
333. Action du protoxyde d'azote sur les plantes..... 524

334. Études de physiologie végétale faites au moyen de l'acide arsénieux... ..... Page 524
335. Température que peuvent supporter les sporules de l'*oïdium aurantiacum* sans perdre leur faculté végétative..... 531

CHIMIE ANIMALE.

Constitution chimique des tissus et des fluides animaux.

336. Sur quelques combinaisons protéiques des végétaux..... 528
Id. Sur la protéine de la chair musculaire..... 528
Id. Sur la composition du tissu musculaire des poissons; sur l'albumine soluble des poissons..... ..... *ibid.*
337. Sur les produits de distillation sèche des matières animales.... 532
338. Sur le suc de la soie..... 535
339. Sur un réactif propre aux composés protéiques..... 538
340. Présence de l'urée dans l'humeur vitreuse de l'œil..... 540
341. Sur l'acide carbonique de l'urine et du lait..... *ibid.*
342. Analyse d'une urine pathologique..... 541
343. Composition d'un calcul vésical de tortue..... 543
344. Recherches sur la bile de bœuf..... *ibid.*
345. Sur la constitution de la taurine et sur un isomère de celle-ci.. 551

RECHERCHES CHIMICO-PHYSIOLOGIQUES SUR LES ANIMAUX.

346. Recherches chimico-physiologiques..... 553
347. De l'absence du cuivre et du plomb dans le sang..... 561
Id. De la présence normale de plusieurs métaux dans le sang de l'homme, et de l'analyse des sels fixes contenus dans ce liquide..... .... *ibid.*
Id. Sur la présence du cuivre dans le sang de l'homme..... *ibid.*
348. Composition du sang dans un cas de scorbut, et nouveau moyen de doser la fibrine du sang humain.... 563
349. Analyse du sang artériel et du sang veineux..... 564
350. Moyen de distinguer le sang de l'homme..... 565
351. Sur une fonction des corpuscules rouges du sang et sur la marche de l'artérialisation..... *ibid.*
352. Analyse du sang de poule.... 566
353. Sur une nouvelle modification dans l'emploi du sang propre à clarifier les sirops..... 567
354. Moyen de reconnaître le sang répandu sur les vêtements.. ... *ibid.*
355. Observations sur l'influence que le sel, ajouté à la ration des vaches, peut exercer sur la production du lait..... 568
356. Recherches sur l'influence que certains principes alimentaires peuvent exercer sur la proportion de matière grasse contenue dans le sang..... *ibid.*
357. Sur les usages du suc pancréatique..... 570
358. Mémoire sur la statique chimique du corps humain..... 571

359. Modifications que diverses substances éprouvent en passant dans l'urine ..... Page 573
360. Recherches sur le principe de la rhubarbe qui passe dans l'urine 578
361. Constitution physiologique de l'urine et de la bile 579
362. Présence de la silice dans le règne animal 580
363. De la présence du sucre dans le foie 584
364. Sur la nutrition des poules 585
365. Présence de la salicine et de l'acide carbolique dans le castoréum 590
366. Recherches sur l'état d'alcalinité de quelques liquides du corps humain dans l'état de santé ou de maladie ..... *ibid.*
67. Recherches sur les quantités d'acide carbonique exhalé par le poumon à l'état de santé et de maladie 598
368. Sur le rôle de l'azote dans le phénomène de la respiration 606

Conservation des matières animales.

369. Rapport sur les procédés de conservation des corps, employés par M. Gannal ..... *ibid.*
370. Nouveau liquide pour la conservation des pièces anatomiques.. 609

RECHERCHES MÉDICO-LÉGALES.

371. Recherches des principaux poisons métalliques ..... *ibid.*
372. Recherches des métaux à la suite d'un empoisonnement 612
373. Études sur les procédés de carbonisation usités en médecine légale 613
374. Dissolution des matières organiques appliquée aux recherches médico-légales ..... *ibid.*

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

ANNUAIRE DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

1. — Recherches sur le dimorphisme; par M. Pasteur (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 353.) — **Sur les rapports qui existent entre la forme et la composition de quelques corps;** par M. Laurent (*Ibid.*, t. XXVI, p. 632). — **Sur l'isomorphisme des oxydes RO et R^2O^3;** par le même (*Ibid.*, t. XXVII, p. 134).

Haüy a établi le premier que le carbonate de chaux pouvait cristalliser dans deux formes incompatibles. Cette propriété d'un corps de cristalliser dans deux systèmes différents fut constatée, plus tard, sur beaucoup d'autres substances et désignée depuis sous le nom de *dimorphisme*.

Le contre-pied du dimorphisme est l'*isomorphisme*, ou propriété de deux corps différents, mais de constitution analogue, de cristalliser dans la même forme. La découverte de l'isomorphisme est due à M. Mitscherlich.

En outre M. Laurent a avancé « que deux corps différents, mais ayant une composition analogue, peuvent être isomorphes, *quand même leurs cristaux appartiennent à des systèmes différents* (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 366), c'est-à-dire qu'un cube peut être isomorphe avec un rhomboèdre voisin de 90°, un prisme hexagonal régulier avec un prisme rhomboïdal d'environ 120°, etc. » Les exemples qu'il invoquait lui furent fournis par différentes combinaisons naphtaliques qu'il venait de découvrir.

Il annonça, à cette occasion, « qu'un même corps pouvait avoir deux formes différentes, mais très-voisines l'une de l'autre, et que, sous de très-légères influences, ces formes pouvaient passer l'une

dans l'autre. » Les exemples furent empruntés tant à la chimie qu'à la minéralogie.

Le mémoire de M. Pasteur renferme la démonstration expérimentale de ces idées.

Cette proposition d'isomorphisme entre substances de systèmes différents avait paru impliquer cette autre proposition que des molécules appartenant à deux systèmes différents, quoique très-voisines, peuvent se juxtaposer les unes aux autres ; chose impossible, puisque, par la juxtaposition, par exemple, d'un prisme rectangulaire, même très-peu oblique à des molécules en prisme rectangulaire droit, il y aurait eu nécessairement, entre ces molécules, un vide de dimensions finies.

Mais voici que M. Pasteur démontre que là où il y a forme limite, le dimorphisme est non-seulement réalisable mais nécessaire, à tel point que le dimorphisme peut être prévu à l'avance; qu'on pourra le rechercher là où il y a forme limite, c'est-à-dire dans les substances qui sont placées, par leur forme, à la limite de séparation de deux systèmes, et enfin qu'on pourra prédire, d'une manière approchée, quelle sera l'autre forme, encore inconnue, que ces substances pourront présenter.

Comme substances qui doivent être dimorphes, M. Pasteur indique, entre autres, le cyanure jaune de potassium et l'hyposulfate de baryte.

Par des considérations d'un autre ordre, M. J. Nicklès (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXII, p. 37) est arrivé à une conclusion semblable relativement à l'antimoine et à l'arsenic dont les formes cristallines connues, alors, appartenaient au système hexagonal.

Nous transcrivons du mémoire de M. Pasteur la liste qu'il donne des substances dimorphes, qui sont à peu près celles que nous connaissons :

Soufre (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 15).
Carbone.
Palladium.
Iridium.
Zinc (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 69).
Étain.
Acide titanique.
Sesquioxyde de fer.
Cuivre oxydulé.
Carbonate de chaux.
Barytocalcite.
Nitrate de potasse.
Nitrate de soude.
Sulfate de potasse.
Bisulfate de potasse.
Mésotypes.

Acide arsénieux.	(Voy. plus bas.)	Certains micas à un et deux axes.
— antimonieux.		Sulfate de nickel.
Pyrite.		Séléniate de zinc.
Sulfure de cuivre.		Sulfotricarbonate de plomb.
Sulfure d'argent.		Grenat idocrase.
Protoxyde de plomb.		Chlorure de naphtaline.
Iodure de mercure.		Chlorure de naphtaline monochlorée.

A cette liste, M. Pasteur ajoute :

Tartrates neutres.....	de potasse.	Les tartrates doubles...	de potasse et de soude.
	de soude.		de potasse et d'ammoniaque.
	d'ammoniaque.		de soude et d'ammoniaque.

Le bitartrate de potasse et le bitartrate d'ammoniaque.

Nous rappellerons à cette occasion que la monazitoïde et l'eau sont également dimorphes; la première cristallise en prismes rhomboïdaux obliques de 92° 30′, c'est la forme de la monazite, et en octaèdres du même système dont les dimensions diffèrent, d'après M. Hermann, de celles des prismes; cependant l'auteur ne fait pas connaître de mesures.

Quant au dimorphisme de l'eau, indépendamment de la forme hexagonale de la glace, elle se présente parfois en prismes rhomboïdaux ainsi que l'a constaté Clarke, à Cambridge, sur des glaçons, qui constituaient des prismes de 120° et de 60°. Scoresby a rencontré de ces cristaux dans les glaces des pôles, et plus récemment M. Schmit en a observé à Iéna, durant le dégel; M. Schmit n'en a pas mesuré les angles, mais il en a déterminé le système à l'aide de la polarisation.

Les différents tartrates qui sont isomorphes et peuvent cristalliser en toutes proportions, appartiennent cependant à deux systèmes différents, le prisme rectangulaire oblique et le prisme rectangulaire droit; mais le prisme oblique est une forme limite et l'inclinaison de la base sur les pans ne s'élève pas à plus de 2°. Nous reviendrons plus loin sur cette question, à propos d'un autre travail de M. Pasteur.

Cet isomorphisme entre des substances de formes limites, ou paramorphisme (isomorphisme de transition) d'après M. Laurent, marque très-nettement la transition d'un système cristallin à l'autre et conduit à la question de savoir quel rapport il y a entre le dimorphisme et l'isomérie.

Une forme cristalline différente correspond-elle à des propriétés différentes; ou bien la différence moléculaire n'est-elle pour rien dans les propriétés? M. Pasteur croit que les substances dimorphes sont des substances isomères dans lesquelles l'arrangement moléculaire est très-peu différent, se fondant surtout sur ce fait qu'en général les propriétés chimiques sont très-peu modifiées; mais nous verrons plus loin qu'il n'en est pas de même des propriétés optiques de ces cristaux.

L'isomorphisme des tartrates est surtout remarquable en ce que ces sels renferment des quantités d'eau différentes; il en est de ces combinaisons comme d'un grand nombre de chlorures naphtaliques et de tungstates qui sont, d'après M. Laurent, isomorphes ou hémimorphes, c'est-à-dire isomorphes en totalité ou en partie.

Et parce que des corps appartenant à une même série, mais ne renfermant pas le même nombre d'équivalents, peuvent être isomorphes ou hémimorphes, M. Laurent admet « que les oxydes RO sont isomorphes avec les oxydes R^2O^3, et que leurs combinaisons sont aussi isomorphes. » Il invoque, à l'appui, plusieurs faits minéralogiques, et il montre qu'en formulant les épidotes comme le fait M. Hermann (voy. plus bas), il n'y a plus de règles qui puissent rendre compte de l'identité de formes d'une série de combinaisons, de composition aussi compliquée et aussi variée.

Conséquemment, M. Laurent propose de ramener tous les oxydes à la formule R^2O; on arrive ainsi pour les épidotes à la formule générale

$$SiO^2(R,r)^2.$$

qui comprend également les grenats, l'idocrase, le péridot, le zircon, etc., etc.

2. — Recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le sens du pouvoir rotatoire; par M. Pasteur. — Rapport par M. Biot (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXVI, p. 535 et t. XXVII, p. 401).

« Le sujet de ce travail, » dit M. Biot dans son rapport à l'Académie des Sciences, « le sujet que M. Pasteur s'est ici proposé, est un des plus élevés, probablement aussi des plus fructueux dont les chimistes puissent s'occuper. Découvrir, dans les formes extérieures des sub-

stances cristallisables, des caractères sensibles, qui se trouvent en relation de fait avec leurs actions moléculaires, c'est donner à la science des éléments d'investigation qui, dans les circonstances où ils sont applicables, suppléent à la connaissance de ces actions mêmes....

« Le travail dont nous allons rendre compte n'a pas seulement le mérite d'avoir été dirigé avec une sagacité rare vers ce but élevé ; l'auteur est arrivé, par cette voie, à une découverte des plus imprévues, et le procédé d'investigation qu'il a employé peut avoir les applications les plus fécondes.

« M. Pasteur s'est attaché à étudier comparativement deux classes de sels cristallisables, les tartrates et les paratartrates. Considérant d'abord les caractères géométriques de ces corps, il a reconnu que tous, du moins tous ceux qu'il a réussi à former, sels neutres simples, doubles ou sels acides, peuvent être cristallographiquement dérivés de prismes droits à base rectangulaire ou, par exception, très-peu obliques, toujours symétriques. Les prenant alors individuellement, il a constaté entre eux un premier caractère d'analogie et un premier caractère de dissemblance qu'il est indispensable de spécifier, car c'est là son point de départ. »

Le caractère d'analogie réside, ainsi qu'on vient de le dire, dans les prismes dont les faces principales se coupent sous des angles qui sont, à peu de chose près, les mêmes ; mais ces prismes diffèrent par les extrémités qui varient avec la composition ; de sorte que des trois dimensions du cristal, il y en a deux qui sont sensiblement les mêmes, et une troisième qui varie. »

Le caractère de dissemblance consiste en ce que tous les tartrates sont hémièdres; et dans presque tous l'hémiédrie possède le même caractère. Elle est accusée par quatre facettes dont le prolongement donne lieu à un tétraèdre, et l'orientation de ce tétraèdre, par rapport aux faces principales du cristal, est la même. Ces tartrates dévient généralement le plan de polarisation vers la droite de l'observateur, de là l'expression *d'hémièdres à droite* que M. Pasteur applique à ces facettes pour les distinguer des facettes hémièdres qu'on rencontre dans les paratartrates et qui dévient le plan de polarisation à gauche.

Mais ces facettes hémièdres ne sont pas exclusivement placées à droite dans les paratartrates; ces cristaux renferment aussi des facettes gauches ; de sorte qu'en prolongeant respectivement les quatre

facettes d'une même sorte et les quatre facettes de l'autre, on obtient deux tétraèdres symétriques, mais non superposables. Dans cet isomorphisme du paratartrate acide d'ammoniaque avec le tartrate correspondant, il se présente donc ce cas remarquable que M. Pasteur définit très-exactement en disant que c'est l'isomorphisme de deux cristaux symétriques qui se regardent dans un miroir.

En observant séparément dans l'appareil de polarisation des cristaux de paratartrate hémièdres à droite et des cristaux hémièdres à gauche, M. Pasteur fit cette observation importante que les cristaux hémièdres à droite déviaient à droite le plan de polarisation, et que les cristaux hémièdres à gauche déviaient ce plan à gauche. C'est ainsi que s'expliqua cette apparente anomalie que M. Mitscherlich avait constatée dans l'action d'une dissolution de paratartrate acide d'ammoniaque, qui possède la même composition, la même forme, la même densité, la même double réfraction que le tartrate acide d'ammoniaque, et qui cependant n'agit pas sur la lumière polarisée, tandis que le tartrate dévie fortement le plan de polarisation. C'est que le tartrate ne possède qu'une seule espèce de facettes, tandis que le paratartrate cristallise à la fois avec les facettes hémièdres à droite et avec celles à gauche; et comme le sens de la déviation est lié à l'espèce de facettes, il en résulte qu'une dissolution de paratartrate acide d'ammoniaque, faite avec des cristaux de paratartrate pris au hasard, renfermait à la fois les deux espèces de modifications dont les propriétés rotatoires devaient, par là, se neutraliser réciproquement; en effet, en faisant un triage convenable, M. Pasteur a pu obtenir avec ces cristaux des rotations correspondantes à l'espèce de facettes tétraédriques qui caractérisait les cristaux employés.

Cette observation a conduit M. Pasteur plus loin, et il donne à croire que l'acide du paratartrate qui dévie à droite n'est autre chose que de l'acide tartrique; nous laissons parler ce chimiste :

« Si l'on traite par une solution de soude caustique la dissolution des cristaux hémièdres à gauche déviant à gauche, de manière à chasser l'ammoniaque, on obtient un sel de soude qui dévie à gauche le plan de polarisation; et si l'on traite de même les cristaux déviant à droite, on obtient un sel qui dévie à droite. La même expérience réussit en chassant directement l'ammoniaque par la chaleur. Ainsi le changement de la base n'a pas changé le caractère optique. Ceci pouvait s'attendre de l'analogie avec les tartrates

alcalins dans lesquels la substitution d'une base alcaline à une autre ne change pas le sens de la polarisation.

« Quant à l'extraction des deux acides, voici comment j'ai opéré : J'ai précipité par un sel de baryte séparément la dissolution des deux espèces de cristaux, et j'ai isolé l'acide des sels de baryte par l'acide sulfurique. On obtient un acide déviant à gauche avec le sel de baryte provenant des cristaux hémièdres à gauche, un acide déviant à droite avec le sel de baryte provenant des cristaux hémièdres à droite.

« Il était très-important de rechercher si, dans la cristallisation du sel double de soude et d'ammoniaque, pour chaque molécule déviant à droite, il se déposait une molécule déviant à gauche. L'expérience suivante ne laisse aucun doute à cet égard : lorsque la dissolution limpide du sel double de soude et d'ammoniaque, obtenu avec l'acide paratartrique pur, a donné une cristallisation plus ou moins abondante, si l'on réunit tous les cristaux formés sans faire aucun choix, leur dissolution n'a pas la moindre action sur le plan de polarisation du rayon lumineux. D'autre part l'eau mère qui a fourni ces cristaux est elle-même complétement inactive.

« En définitive, les expériences qui précèdent semblent établir d'une manière incontestable que l'acide paratartrique des chimistes, inactif sur le plan de la lumière polarisée, est composé de deux acides dont les rotations se neutralisent mutuellement, parce que l'un dévie à droite, l'autre à gauche, et tous deux de la même quantité absolue. Et, je le répète encore, les sels doubles de soude et d'ammoniaque correspondant à ces deux acides sont complétement isomorphes, identiques même; seulement ils sont tous deux dyssymétriques, et la dyssymétrie de l'un est celle de l'autre sel vue dans une glace. Ce sel double est le seul que j'aie examiné avec soin au point de vue cristallographique ; mais tout annonce que les autres sels de ces deux acides offriront la même relation de formes et de propriétés.

« Si l'on se reporte maintenant à l'observation de M. Mitscherlich, on sera frappé de l'identité complète du tartrate de soude et d'ammoniaque avec le sel de soude et d'ammoniaque hémièdre à droite, obtenu au moyen de l'acide paratartrique. Il est donc extrêmement probable que l'acide déviant à droite, extrait par le procédé que j'ai indiqué de l'acide paratartrique des chimistes, n'est rien autre chose que de l'acide tartrique. »

3. — Rapports entre la composition et la forme; par M. J. Nicklès (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 611).

Dans le précédent mémoire il a été constaté que les faces homologues des prismes des différents tartrates se coupent toujours sensiblement sous les mêmes angles, en d'autres termes qu'il y a isomorphisme entre les prismes de différents sels de même acide et de base variable; dans ce mémoire-ci on recherche ce que devient la forme du sel quand l'acide varie en présence d'une base toujours la même.

Il est clair que le choix des acides ne pouvait pas être indifférent; M. Nicklès s'est arrêté à quelques sels de baryte de la série des acides gras homologues; ce sont le formiate, l'acétate et le métacétate de baryte.

Il se rattachait d'ailleurs une autre question à cette étude. M. Laurent a démontré un isomorphisme complet entre l'acétate de cuivre et le butyrate, tous deux renfermant même quantité d'eau; or, les trois sels qui font l'objet de ce mémoire diffèrent précisément entre eux par l'eau, à part les différentes proportions de carbone et d'hydrogène qui caractérisent chacun de leurs acides.

Cette différence dans la composition se traduit sur la forme; ces sels de baryte sont hémimorphes, c'est-à-dire isomorphes par les prismes et hétéromorphes par les biseaux.

Le formiate de baryte cristallise dans le prisme rhomboïdal droit; la forme cristalline de l'acétate et du métacétate dérive d'un prisme oblique très-voisin d'un prisme droit.

L'inclinaison des faces prismatiques	du formiate de baryte	est de	98°
Celle —	de l'acétate	est de	100°
Celle —	du métacétate	est de	98°,20

Mais les biseaux diffèrent considérablement; ainsi :

Dans le formiate, les faces de modification des arêtes culminantes se coupent sous un angle	de	75°
Dans l'acétate	de	116°
Dans le métacétate	de	80°

Ces nombres suivent jusqu'à un certain point l'ordre des incidences des prismes correspondants; dans tous les cas ils suivent l'ordre d'hydratation des sels, car le formiate est anhydre, le métacétate

renferme un équivalent d'eau, l'acétate en renferme trois. On voit donc qu'ici, comme dans les tartrates ou paratartrates, le groupement moléculaire permanent ne se maintient que dans les prismes.

Mais il n'est pas indispensable que les acides soient homologues pour produire avec une seule et même base des sels qui se ressemblent par la forme et les angles; il paraît qu'il suffit parfois que l'origine de ces acides, que leurs fonctions chimiques soient les mêmes pour réaliser cette condition, à en juger du moins par l'observation que M. Nicklès a faite avec le bimalate et le bitartrate d'ammoniaque.

Ces deux sels acides renferment la même quantité d'eau, et ils sont isomorphes autant par les prismes que par les sommets. La forme cristalline du bimalate d'ammoniaque sera décrite plus bas à une autre occasion.

Il est donc à croire que les relations que M. Pasteur a signalées entre les tartrates et les paratartrates s'étendront aux malates; cela est d'autant plus vraisemblable, que M. Nicklès a observé un bimalate de chaux à 6 équivalents d'eau qui est hémimorphe avec le bimalate d'ammoniaque.

La chimie minérale, à qui la chimie organique a emprunté l'isomorphisme, fournit également des exemples d'hémimorphisme. Ainsi le chlorate de potasse forme des prismes de 104°; ceux de l'hyperchlorate sont de 103°,54. On sait que ces deux sels sont anhydres.

La différence en oxygène se traduit sur les biseaux dont l'inclinaison est de 73°,17 pour le chlorate et de 78°,40′ pour l'hyperchlorate.

On voit donc que des acides variables, mais ayant certains éléments communs, peuvent, en présence d'une base unique, former des sels dont la forme cristalline révèle cette analogie dans la composition. Il n'en est plus de même entre les sels de même base, mais renfermant des acides qui ne sont plus comparables entre eux : le chlorure de potassium, le sulfate et le nitrate de potasse, par exemple; on ne reconnaît plus même dans la forme de ces sels la base qui leur est commune; cette base est inorganique : en sera-t-il de même si la base renferme du carbone; en d'autres termes, si elle est organique? C'est cette question que M. Nicklès a cherché à résoudre par l'expérience.

Il a pris pour point de départ le sucre de gélatine $C^4H^5AzO^2$ (*An-*

nuaire de Chimie, 1847, p. 666) dont il a d'abord examiné les formes, puis il a étendu ses recherches sur le sulfate, le nitrate, le chlorhydrate et l'oxalate de cette base; ces sels renferment donc les acides les plus différents en présence d'une base organique; de plus, il y avait cet avantage qu'on connaissait la forme de la base et qu'on pouvait, par conséquent, faire intervenir cet élément dans la comparaison. Ces sels, qui sont tous rhomboïdaux, renferment une multitude de facettes; mais avec un peu de soin on parvient à en dégager deux faces homologues, qui se coupent toujours sous un angle qui ne dépasse pas les limites de 112°,20 et 113°,15; on retrouve encore cet angle sur les prismes du sucre de gélatine. Les angles des sommets sont très-variables; mais le nitrate, le chlorhydrate et l'oxalate offrent, de plus, cela de particulier que l'angle 113° est lui-même modifié par une facette qui forme ainsi un angle 162° et plus; dans le chlorhydrate et l'oxalate cet angle 162° est accompagné de deux angles de 132°.

Les faits sont trop peu nombreux pour qu'il y ait possibilité de concevoir une opinion sur ces faces secondaires; mais ce qu'il y a de positif dans cette dernière partie du travail, c'est que :

1° Des sels de glycocolle à acides très-différents sont hémimorphes entre eux et avec leur base;

2° Contrairement aux bases minérales, une base organique peut se poursuivre dans la forme de ses sels, même quand ces sels renferment les acides les plus différents.

Reste à rechercher si toutes les bases organiques sont dans ce cas; la difficulté qu'on a à se procurer des produits bien nets s'opposera longtemps à la résolution de cette importante question.

4. — **De l'universalité du magnétisme;** par M. Zantedeschi (*L'Institut*, n° 724, p. 373). — **Des mouvements que présente la flamme soumise à l'influence électro-magnétique;** par le même (*Ibid.*, n° 731, p. 7). — **De l'action électro-magnétique sur les vapeurs d'eau et d'alcool;** par M. Bangalari (*Ibid.*, n° 731, p. 7). — **De l'influence supposée du magnétisme sur les actions chimiques;** par M. Hunt (*Ibid.*, n° 758, p. 211). — **Influence du magnétisme sur la lumière polarisée;** par M. Matteucci (*Ibid.*, n° 760, p. 227). — **Sur les rapports entre la lumière et le magnétisme et sur les différences entre les états ferro-magnétiques et diamagnétiques de la matière;** par M. Faraday (*Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXIX, p. 153 et 249). — **Sur le diamagnétisme de la flamme et du gaz;** par le même (*Ibid.*, t. XXXI, p. 401). — **Sur l'état magnétique de toutes les substances;** par

le même (*Philosophical Transactions*, 1846, p. 1). — **Sur de nouvelles relations entre l'électricité, la lumière et le magnétisme;** par le même (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXII, p. 113).—**Même sujet;** par M. Pouillet, M. Becquerel, M. Despretz (*Ibid.*, t. XXII, p. 135, 146 et 148). — **Rapports entre le magnétisme et le diamagnétisme;** par M. Plucker (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXII, p. 343).—**Action répulsive des pôles de l'aimant sur les axes optiques des cristaux;** par le même (*Ibid.*, t. LXXII, p. 315). — **Influence des aimants sur les liquides et les gaz;** par le même (*Ibid.*, t. LXXIII, p. 549). — **Polarité diamagnétique;** par le même (*Ibid.*, t. LXXIII, p. 613). — **Détermination de l'intensité des forces magnétiques et diamagnétiques;** par le même (*Ibid.*, t. LXXIV, p. 351). — **Sur la loi qui règle la dépendance du magnétisme et du diamagnétisme de la température;** par le même (*Ibid.*, t. LXXV, p. 177). — **Recherches sur les effets rotatoires (optiques) des pôles d'un électro-aimant sur les corps solides transparents;** par M. Matthiessen (*Ibid.*, t. LXXIII, p. 65, 71, 77). — **Action de l'électro-aimant sur les corps diamagnétiques;** par M. Reich (*Ibid.*, t. LXXIII, p. 60). — **Effets du diamagnétisme d'après les lois des courants induits;** par M. Weber (*Ibid.*, t. LXXIII, p. 193, 241). — **Sur la théorie du diamagnétisme;** par M. Hankel (*Ibid.*, t. LXXV, p. 110). — **Sur la polarisation circulaire magnétique;** par M. Bertin (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 5). — **Expériences sur le diamagnétisme;** par M. Œrsted (*Ibid.*, t. XXIV, p. 424).

La découverte capitale de M. Faraday, signalant qu'un rayon de lumière polarisée s'écarte de sa direction quand il traverse une spirale électro-magnétique, a ouvert un nouveau champ de recherches dans lequel les physiciens se sont précipités avec ardeur. Que cette déviation de la lumière polarisée soit le résultat d'une influence directe du courant électro-magnétique ou qu'elle soit due à la modification du milieu traversé, nous n'avons pas à discuter cette question encore en litige et qui est exclusivement du domaine de la physique. Laissant de côté ce sujet, ainsi que les spéculations intéressantes surtout pour la physique générale, nous ne devons nous occuper ici que des notions nouvelles que la chimie générale peut avoir retirées des recherches électro-magnétiques entreprises au point de vue où s'est placé M. Faraday, il y a près de quatre ans.

On comprend toute l'importance d'une découverte qui nous montre une relation si intime entre la lumière, l'électricité et le magnétisme; elle a dû singulièrement encourager les physiciens

qui ne voyaient dans la chaleur et ces trois fluides que des manifestations diverses de la matière, que des propriétés ayant une origine commune, et pouvant se transformer l'une dans l'autre.

Dès 1787, Brugmans annonça que le bismuth éprouvait une répulsion notable de la part d'un aimant; plus tard, Coulomb découvrit que tous les corps sont influencés par les aimants; depuis, les recherches de Coulomb ont été continuées par M. Becquerel, et plus tard par M. Pouillet. Nous savons maintenant que tout ce qui obéit à la pesanteur, est susceptible d'être influencé par le magnétisme; nous avons aussi des méthodes pour évaluer l'intensité magnétique des substances : parmi ces méthodes il en est une qui nous permet d'apprécier cette intensité à l'aide de la balance. M. Plucker, qui le premier a appliqué cet instrument de précision à l'étude de ce genre de phénomènes, a même disposé des tableaux, à l'aide desquels on peut comparer, ainsi qu'on le verra, les intensités magnétiques des différents corps rapportées aux atomes de ceux-ci.

Sous le rapport de l'action que le magnétisme exerce sur eux, les corps se divisent en deux classes : en corps magnétiques à la manière du fer, ce sont les substances *magnétiques* proprement dites, et en corps qui, comme le bismuth, sont repoussés, indifféremment par les deux pôles de l'aimant, ce sont les corps *diamagnétiques*.

Un barreau magnétique oscillant entre les pôles d'un électro-aimant prend, suivant l'expression de M. Faraday, une direction *axiale*, c'est-à-dire parallèle à un plan mené suivant les axes de l'aimant; au contraire un barreau *diamagnétique* prend une direction *équatoriale*, c'est-à-dire perpendiculaire au plan précédent.

Voici, d'après M. Faraday, la liste des métaux magnétiques et diamagnétiques, rangés par ordre de décroissement.

Magnétiques.		Diamagnétiques.
I.		II.
—	.....	Bismuth.
—	.....	Antimoine.
—	.....	Zinc.
—	.....	Étain.
—	.....	Cadmium.
—	.....	Sodium.
Fer.	.....	Mercure.

Nickel.	.....	Plomb.
Cobalt.	.....	Argent.
Manganèse.	.....	Cuivre.
Chrome.	.....	Or.
Cérium.	.....	Arsenic.
Titane.	.....	Urane.
Palladium.	.....	Rhodium.
Platine.	.....	Iridium.
Osmium.	.....	Tungstène.

Si on rangeait ainsi les corps d'après leur intensité magnétique, on trouverait que les substances composées occupent le milieu, et les corps simples les extrémités.

D'après M. Faraday, la chaleur est sans influence sur le diamagnétisme des corps ; d'après M. Plucker, elle affaiblit considérablement le diamagnétisme du bismuth ; mais la chaleur diminue, comme on sait, le magnétisme, à l'exception toutefois du cobalt, de l'oxyde et du verre de cobalt qui, d'après M. Pouillet, conservent leur magnétisme à la plus haute température.

Le magnétisme des métaux se maintient dans presque toutes les combinaisons; ainsi les sels de fer sont tous magnétiques; mais le sang qui contient du fer, et le prussiate jaune sont diamagnétiques.

Au contraire le prussiate rouge est magnétique, quoiqu'il contienne moins de fer que le composé jaune.

Les gaz simples ou composés, les gaz du chlore, du brome et de l'iode sont diamagnétiques. L'eau et sa vapeur, les corps gras et les huiles essentielles le sont également.

La flamme est diamagnétique, qu'elle provienne d'un corps simple ou d'un corps composé ; en rapprochant un corps enflammé des deux pôles d'un électro-aimant, la flamme se trouve déprimée et élargie dans le plan équatorial ; elle affecte ainsi différentes configurations que M. Plucker et M. Faraday décrivent avec soin, chacun de son côté.

Voici le procédé d'après lequel M. Plucker détermine l'intensité magnétique d'une substance solide ou liquide : on introduit la substance dans un verre de montre rodé, de manière à pouvoir être fermé exactement par une plaque de verre ; ce système est ensuite placé dans un cercle mince en laiton, fixé au plateau d'une balance

au moyen de trois fils de soie de 200 millimètres de long. La balance est sensible au milligramme, et on a soin d'en écarter le fer.

Quand on a taré le plateau qui soutient le verre de montre, on l'approche de 6 millimètres environ d'un électro-aimant, de façon qu'il soit à égale distance des deux pôles. Si le verre est attiré, on rétablit l'équilibre au moyen de grains de sable. La quantité de sable qu'il a ainsi fallu pour soustraire le verre de montre aux effets de l'électro-aimant exprime l'intensité magnétique de la substance.

On comprend qu'il est tout aussi facile par ce procédé d'évaluer l'intensité diamagnétique des corps; la marche à suivre est l'inverse de la précédente.

Il va sans dire que dans l'un et l'autre cas on tient compte de l'état magnétique du verre et du cercle de laiton.

En expérimentant ainsi sur des équivalents ou des poids égaux de fer ou de nickel, on obtient, dans le premier cas, le rapport magnétique des atomes de ces métaux; dans le second, on obtient le rapport de ces métaux à égalité de volumes.

M. Reich et M. Weber appliquèrent à la détermination des intensités magnétiques ce fait que les deux pôles de l'aimant employés ensemble ne produisent pas sur ces corps une répulsion égale à la somme des répulsions produites par chacun d'eux, mais égale à leur différence, de sorte que leur effet réuni soit nul, quand leurs forces sont égales; M. Weber fit voir, de plus, que les corps diamagnétiques reçoivent, par l'influence de l'électro-aimant, un magnétisme transversal ayant deux pôles, mais tellement disposés, que chacun d'eux a la même sorte de magnétisme que le pôle le plus proche de l'électro-aimant.

Dans le tableau suivant se trouve consigné le magnétisme atomique de quelques corps simples et composés, rapporté au magnétisme du fer que l'on représente par 100,000.

	COMPOSITION.	MAGNÉTISME atomique.
Fer	Fe	100,000
Aimant	$FeO+Fe^2O^3$	166,656
Oxyde de fer cristallisé naturel	(Fe^2O^3)	1,522
Hydrate de sesquioxyde de fer	Fe^2O^3+2HO	592
Hématite	Fe^2O^3+HO	480
Pyrite	S^2Fe	321
Sulfate ferrique	$3SO^3+Fe^2O^3$	698
Sulfate ferreux	$SO^3,FeO+7HO$	385
Protoxyde de nickel	NiO	47
Oxyde de nickel hydraté	$NiO+HO$	190
Id. de manganèse	Mn^2O^3+HO	224
Id. manganoso-manganique	$MnO+Mn^2O^3$	696
En dissolution.		
Sulfate ferreux	SO^3,FeO	594
Id. ferrique	$3SO^3+Fe^2O^3$	938
Nitrate ferrique	$3AzO^5+Fe^2O^3$	820
Id. de protoxyde de nickel	AzO^5,NiO	219
Protochlorure de fer	ClFe	490
Sesquichlorure de fer	Cl^3Fe	1,474
Chlorure de nickel	ClNi	229

Ce tableau conduit à quelques observations curieuses; ainsi l'hydrate de nickel est près de 4 fois plus magnétique que ne l'est son oxyde; et cependant l'eau est diamagnétique, et l'oxyde de nickel est fortement magnétique. On voit de même que, dissous dans l'eau, le sulfate de fer est plus magnétique qu'à l'état sec.

Dans l'hydrate de fer, l'eau n'a rien perdu de son état diamagnétique.

L'oxyde manganoso-manganique a cela de commun avec l'oxyde ferroso-ferrique qu'il est plus magnétique que son hydrate.

Les différences magnétiques qui existent entre les oxydes RO et R^2O^3 ne se maintiennent pas au même degré dans leurs sels respectifs.

Le magnétisme de l'oxyde est plus grand en présence de l'acide

sulfurique que de l'acide nitrique, et, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, ce magnétisme est encore plus grand qu'en présence de l'acide sulfurique.

Voici maitenant les intensités diamagnétiques de quelques liquides et solides :

	DIAMAGNÉTISME à volume égal.	DIAMAGNÉTISME à poids égal.
Eau	100	100
Alcool à 0,813	93	114
Alcool à 0,851	122,5	143
Éther sulfurique	93	127
Sulfide carbonique	129	102
Acide sulfurique	64	34
Id. chlorhydrique	114	102
Id. nitrique	71	48
Sang de bœuf battu	122,5	»
Dissolution saturée de prussiate jaune	86	70
Sel de cuisine pulvérisé	»	79
Oxyde de bismuth pulvérisé	»	35
Fleurs de soufre	»	71
Essence de térébenthine	107	123
Mercure	314	23
Phosphore	1,72	100

On voit que toutes les substances consignées dans ce tableau et possédant une composition déterminée, jouissent d'une intensité magnétique qui peut être exprimée par des rapports simples. Ainsi :

Le phosphore, l'eau, le sulfide carbonique et l'acide chlorhydrique. 1
L'éther sulfurique et l'essence de térébenthine. . . . . $\frac{5}{4}$
La fleur de soufre, le sel de cuisine. . . . . $\frac{3}{4}$
L'acide nitrique. . . . . $\frac{1}{2}$
L'oxyde de bismuth et l'acide sulfurique. . . . . $\frac{1}{3}$
Le mercure. . . . . $\frac{1}{4}$

On doit penser qu'en faisant un mélange convenable d'une substance magnétique et d'une substance diamagnétique, on arriverait

à un mélange magnétiquement neutre. M. Faraday annonce en effet être parvenu à produire un liquide pareil en dissolvant du sulfate de fer dans une suffisante quantité d'eau.

D'après M. Plucker, l'état neutre de cette dissolution doit être attribué à une autre cause qu'à une neutralisation directe par les deux fluides : suivant le physicien allemand, le diamagnétisme d'une substance croît avec la puissance de l'électro-aimant, et cet accroissement est plus considérable que celui du magnétisme ; un mélange de substances magnétiques et diamagnétiques pourra donc affecter l'un ou l'autre état, suivant la distance qui le sépare de l'électro-aimant ou suivant la puissance de ce dernier.

M. Plucker ne dit pas jusqu'à quel point il a tenu compte de cette circonstance dans la détermination des intensités magnétiques; toujours est-il que, d'après cela, ces intensités ne sauraient être exprimées par des nombres absolus, car ces nombres sont une fonction de la puissance de l'électro-aimant.

Quoi qu'il en soit, il doit arriver qu'un mélange qui possède l'un des deux états, peut devenir neutre à un certain degré d'éloignement de l'électro-aimant; et, d'après cela, il doit être possible de réaliser cette expérience curieuse, qu'étant donné un mélange de substances magnétiques et diamagnétiques, on pourra le tenir suspendu dans l'espace par la seule influence d'un aimant.

Un résultat général des recherches de M. Plucker, c'est que l'écorce extérieure des plantes est magnétique; les jeunes pousses des végétaux sont magnétiques ou diamagnétiques, suivant la distance à laquelle elles se trouvent de l'électro-aimant; il en est de même du charbon.

C'est ce passage d'un état magnétique dans un autre qui explique les divergences que les physiciens ont obtenues relativement au magnétisme ou au diamagnétisme des diverses substances ; enfin il tend à démontrer, contrairement à l'opinion de M. Faraday, que le magnétisme et le diamagnétisme ne sont qu'un seul et même état de la matière.

A ce résumé très-incomplet, nous devons ajouter que l'étude des effets attractifs ou répulsifs des pôles de l'aimant a fourni à M. Plucker des règles qui permettent de déterminer le système cristallin d'une matière, qui autrement s'opposerait à toute détermination.

Les résultats généraux de son travail peuvent être formulés par la loi empirique qui suit :

« En plaçant entre les pôles d'un aimant, un cristal à un axe optique, cet axe sera repoussé par chacun des pôles; si le cristal est à deux axes optiques, chacun de ces axes sera repoussé avec une égale intensité par les deux pôles.

« La force qui produit cette répulsion est indépendante des propriétés magnétiques ou diamagnétiques des cristaux. »

5. — Influence de l'oxygène libre sur la pile électrique; par M. Adie. — **Même sujet;** par M. Beetz (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIV, p. 381).

Il y a déjà très-longtemps que MM. Biot et Cuvier ont signalé cette influence. Ces illustres savants ont vu qu'en plaçant une pile sous une cloche fermée par de l'eau, une partie de l'air disparaissait, et de la diminution du volume ils conclurent que l'oxygène de l'air avait été absorbé. En même temps l'action de la pile se ralentit pour se ranimer après l'introduction d'une nouvelle quantité d'air. Du reste, les auteurs convenaient que l'air n'était pas indispensable à la réaction, car ils s'assurèrent que cette dernière avait encore lieu dans le vide, sans doute incomplet, de la machine pneumatique.

Des recherches récentes, entreprises par M. Adie, confirment ces faits; le physicien anglais a constaté, en outre, que l'absorption d'oxygène était plus considérable du côté des plaques négatives. L'expérience parut concluante. Il a placé deux plaques de zinc de même origine et de même dimension, etc., alternativement dans de l'oxygène, et il les a mises en communication entre elles. La plaque qui se trouvait dans l'oxygène était constamment négative.

Pour expliquer les résultats de cette expérience et ceux de beaucoup d'autres, M. Adie croit devoir admettre, comme électrolyte, un composé oxydé de l'hydrogène, autre que l'eau ou l'eau oxygénée, qui se décomposerait au simple contact du zinc ou du fer.

Nous ne suivrons pas sur ce terrain hypothétique M. Adie, qui paraît être un partisan de l'action chimique. M. Beetz, en défenseur de la théorie du contact, croit au contraire que tout le secret de cette influence réside dans les pressions plus ou moins grandes exercées à la surface de la pile (ce qui n'infirme en rien l'expérience de MM. Biot et Cuvier, qui opéraient sous une cloche *sur l'eau*), et il a cherché à se placer constamment dans les mêmes conditions de pression et d'intensité électrique.

Il a vu que l'oxygène était abondamment absorbé aux alentours du platine; que son influence empêche la force électro-motrice de diminuer, ce qui aurait lieu inévitablement sans l'intervention de ce gaz. Cet affaiblissement de la force électromotrice, M. Beetz l'attribue à la production de l'hydrogène qui, devenu libre, pèse sur l'électrolyte tant qu'on opère à l'abri de l'oxygène; mais si on fait intervenir ce gaz, l'hydrogène diminue, ainsi que la tension qu'il avait exercée, et par suite, la réaction commence, si toutefois la pile est assez faible pour ne dégager, en hydrogène, que tout juste ce qu'il faut pour être immédiatement consumé par l'oxygène. Par cette combinaison, la plaque négative se trouve dépolarisée et le courant acquiert une nouvelle intensité.

6. — Oxydation par l'oxygène développé au moyen d'un courant électrique; par M. Kolbe (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIV, p. 236).

Les recherches de M. Kolbe sur le perchlorure de carbone nous ont appris que l'acide chlorocarbosulfureux résistait aux agents oxydants les plus énergiques, tels que l'eau régale, l'acide chromique, etc.; mais que sous l'influence d'un courant électrique il se transforme en un acide particulier, l'acide chlorométhylosulfureux, dans lequel une certaine quantité de chlore était remplacée par une quantité équivalente d'hydrogène. (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 431.)

M. Kolbe s'est assuré depuis que cet acide se décompose complétement si on se sert de deux lames de platine comme électrodes; dans ce cas, l'oxygène, ne pouvant se combiner avec le métal qui constitue le pôle positif, se dégage et porte toute son action sur la substance qui se trouve en contact.

En soumettant une dissolution concentrée de chlorocarbosulfite de potasse à l'influence de quatre couples de Bunsen, il se dégage, au pôle positif, du chlore, de l'oxygène et de l'acide carbonique. S'il ne se produit pas, en même temps, de l'hydrogène au pôle négatif, c'est que ce gaz s'est substitué au chlore. En même temps, le liquide devient très-acide par suite d'une formation d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique; peu à peu l'hydrogène se dégage au pôle négatif, et, quand toute réaction a cessé et que l'acide chlorhydrique a été décomposé, on observe la formation de cristaux d'hyperchlorate de potasse.

La dissolution renferme de l'acide sulfurique libre et du bisulfate de potasse.

$$C^2Cl^3S^2O^5,KO + 12HO = ClO^7,KO + 2SO^3 + 2CO^2 + 2Cl.$$

Cette intéressante production d'acide hyperchlorique a suggéré à M. Kolbe les expériences suivantes :

Une dissolution neutre de chlorure de potassium fut décomposée au moyen d'un courant électrique ; la liqueur devint alcaline ; il se dégagea du chlore et de l'hydrogène et il se forma du chlorate de potasse.

L'auteur s'est assuré que ce chlorate ne s'est pas formé par suite de l'action du chlore sur la potasse, car en ajoutant à la dissolution de chlorure de potassium une quantité équivalente d'acide sulfurique, il ne s'est pas moins formé du chlorate, et, plus tard, de l'hyperchlorate de potasse.

7. — Sur des effets particuliers de refroidissement de l'hydrogène et de ses composés, dans les cas d'ignition voltaïque ; par M. W. R. Grove (*L'Institut*, n° 768, p. 292).

Ce mémoire est basé sur une expérience par laquelle l'auteur montre qu'un fil de platine rendu incandescent par un courant voltaïque, est refroidi beaucoup au-dessous du point d'incandescence quand on le plonge dans une atmosphère de gaz hydrogène. Cette propriété remarquable de l'hydrogène est devenue naturellement le sujet d'un examen expérimental, comparativement aux autres milieux gazeux. Au moyen d'une disposition très-ingénieuse, des tubes contenant des fils enroulés de platine ont été remplis d'hydrogène et autres gaz, et, après avoir été plongés dans l'eau, où étaient placés des thermomètres très-délicats, ces fils ont été traversés par le même courant de la batterie. On a trouvé que le fil était toujours plus chauffé pendant un temps donné dans les tubes contenant de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique, de l'hydrogène carboné, etc., que dans le tube contenant de l'hydrogène pur. Il devenait dès lors nécessaire de déterminer à quelle cause il convenait d'attribuer ce phénomène particulier que présentait l'hydrogène.

On a trouvé d'abord qu'il n'était pas dû à la chaleur spécifique ni au pouvoir conducteur du gaz. Le facile déplacement n'explique pas non plus le fait, et on a rencontré des difficultés insurmontables

quand on a essayé de le rapporter à la plus grande mobilité des molécules de l'hydrogène, qui est, comme on sait, un des gaz les plus légers, plutôt qu'à l'oxygène, à l'azote et à l'acide carbonique. On a trouvé que cette propriété particulière appartenait aussi, quoiqu'à un degré moindre, à tous les composés d'hydrogène et de carbone.

Nous rappellerons à ce sujet que M. Graham a observé que les hydrocarbures se meuvent dans les tubes avec une grande vitesse, et que la vapeur d'éther, malgré son poids, se meut quatre fois plus vite que les autres gaz.

8. — Sur les chaleurs spécifiques ; par M. A. C. Woestyn (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 295).

« On sait que, pour élever de 1° la température de l'ensemble de plusieurs corps, il faut une quantité de chaleur égale à la somme de celle qu'il faudrait pour élever séparément la température de chacun d'eux de 1°; il semble bien évident que si l'on pouvait faire cette expérience sur les dernières parties des corps, il en serait encore de même : or, dans les corps composés, ces dernières parties sont réunies sous l'influence de certaines forces; il n'était donc pas certain, *a priori*, qu'il en serait encore ainsi. Les déterminations qui ont été faites touchant les chaleurs spécifiques d'un très-grand nombre de corps, ont permis de mettre en évidence que les forces qui président à la combinaison n'altèrent en rien ce fait, et que l'on peut énoncer la loi suivante : « La quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° la température du poids atomique d'un corps composé, est égale à la somme des quantités de chaleur nécessaires pour élever de 1° la température des atomes et fractions d'atomes composant l'atome composé. »

De sorte que si l'on désigne par

A, a_1, a_2, a_3, les poids atomiques. } du composé et de ses éléments.
C, c_1, c_2, c_3, les chaleurs spécifiques }
n_1, n_2, n_3, les nombres qui expriment les fractions d'atomes des éléments qui entrent dans l'atome composé,

de façon que l'on ait

$$A = a_1n_1 + a_2n_2 + a_3n_3 + \ldots,$$

la loi énoncée pourra se formuler de la manière suivante :

$$AC = n_1a_1c_1 + n_2a_2c_2 + n_3a_3c_3 + ..$$

Les causes suivantes empêchent, dans certains cas, de faire les vérifications avec la dernière rigueur.

1° Quand on considère un corps libre ou combiné, il faudrait qu'il fût dans des états comparables, c'est-à-dire que dans les deux cas il fût cristallisé ou compacte; des expériences ont montré effectivement que la capacité calorifique d'un corps variait notablement avec son agrégation;

2° Quelques-uns des corps qui ont servi à nos expériences sont mauvais conducteurs de la chaleur : circonstance qui amène, comme on sait, des incertitudes.

3° Certains autres corps n'ayant pu être desséchés, d'autres encore étant volatils, on conçoit qu'ici encore les déterminations peuvent être entachées d'erreur.

Le tableau suivant contient les nombres déterminés au moyen de la formule et ceux qu'on a obtenus directement, correspondants à AC. Dans le calcul on s'est servi de la chaleur spécifique du soufre cristallisé, de la nature; elle est identique à celle du soufre fondu depuis deux ans.

Sulfures de la formule RS.

Noms des sulfures.	Calcul.	Expérience.
Sulfure de fer	74,327	73,33
Sulfure de nickel	75,890	73,16
Sulfure de zinc	74,256	74,35
Sulfure de plomb	75,377	76,00
Sulfure d'étain	77,075	78,34
Sulfure de mercure	77,879	75,06
Sulfure de cobalt	75,198	71,34

Sulfures de la formule R^2S^3.

Sulfure d'antimoine	189,078	186,21
Sulfure de bismuth	197,258	195,90

Sulfures de la formule R^2S.

Sulfure de cuivre	111,428	120,21
Sulfure d'argent	112,784	115,86

La vérification est également frappante pour les alliages. M. Regnault avait déjà remarqué que la chaleur spécifique d'un alliage était la moyenne des chaleurs spécifiques des métaux qui entrent dans cet alliage.

Noms des alliages.	Calcul.	Expérience.
1 étain, 1 plomb	40,996	41,34
1 plomb, 2 étain	41,112	41,53
1 plomb, 2 antimoine	40,985	40,76
1 bismuth, 1 étain	43,126	41,31
1 bismuth, 2 étain	42,574	42,05
1 bismuth, 2 étain, 1 antimoine	42,167	41,67
1 bismuth, 2 étain, 1 antimoine, 2 zinc	40,953	41,61
1 plomb, 2 étain, 1 bismuth	42,009	45,83

Nous passons aux iodures.

Iodures de la formule R^2I^2.

Noms des iodures.	Calcul.	Expérience.
Iodure de cuivre	161,104	162,81
Iodure de mercure	169,704	162,34

Iodures de la formule RI^2.

Iodure de mercure	127,555	122,54
Iodure de plomb	126,053	119,36

Nous ferons remarquer que si du produit fourni par le deutoiodure on retranche celui qui correspond au protoiodure, on trouve 42,98; ce nombre, comme on le voit, est sensiblement égal au nombre 42,149 trouvé directement pour le produit relatif au mercure.

Pour les autres composés, on a dû procéder à un autre mode de vérification, puisqu'on manque de données sur la chaleur spécifique de quelques-uns des éléments.

Il résulte évidemment de la loi énoncée, que si on combine par addition ou par soustraction les formules atomiques de différents composés, ainsi que les produits correspondants, les résultats numériques devront être les mêmes quand les formules résultantes sont identiques.

Détermination des nombre correspondants à S — O.

Sulfure de plomb	— oxyde de plomb	= $PbS - PbO$	5,06
Sulfure de mercure	— oxyde de mercure	= $HgS - HgO$	4,32
$\frac{1}{3}$ (sulfure de bismuth	— oxyde de bismuth)	= $\frac{1}{3}$ ($Bi^2S^3 - Bi^2O^3$)	5,56
$\frac{1}{3}$ (sulfure d'antimoine	— oxyde d'antimoine)	= $\frac{1}{3}$ ($Sb^2S^3 - Sb^2O^3$)	4,62

Nombres correspondants à Cl^2 — S.

Chlorure de plomb	— sulfure de plomb	= $PbCl^2 - PbS$	39,35
Chlorure de mercure	— sulfure de mercure	= $HgCl^2 - HgS$	42,62
Chlorure de zinc	— sulfure de zinc	= $ZnCl^2 - ZnS$	40,86
Chlorure d'étain	— sulfure d'étain	= $SnCl^2 - SnS$	41,25

Nombres correspondants à $Br^2 - Cl^2$.

Bromure de potassium	— chlorure de potassium	= $K^2Br^2 - K^2Cl^2$	5,02
Bromure de plomb	— chlorure de plomb	= $Pb^2Br^2 - Pb^2Cl^2$	5,65

Nombres correspondants à $I^2 - Cl^2$.

Iodure de potassium	— chlorure de potassium	= $K^2I^2 - K^2Cl^2$	8,19
Iodure de sodium	— chlorure de sodium	= $Na^2I^2 - Na^2Cl^2$	5,47
Iodure de mercure	— chlorure de mercure	= $Hg^2I^2 - Hg^2Cl^2$	7,54
Iodure de cuivre	— chlorure de cuivre	= $Cu^2I^2 - Cu^2Cl^2$	5,98
Iodure de plomb	— chlorure de plomb	= $PbI^2 - PbCl^2$	7,19

Nombres correspondants à $R^2Cl^4 - 2RCl^2$.

Perchlorure d'étain	— 2 chlorure d'étain	= $Sn^2Cl^4 - 2(SnCl^2)$	00,00

Nombres correspondants à $SO^3 - CO^2$

Sulfate de baryte	— carbonate de baryte	= $SO^3BaO - CO^2BaO$	28,55
Sulfate de strontiane	— carbonate de strontiane	= $SO^3SrO - CO^2SrO$	30,43
Sulfate de chaux	— carbonate de chaux	= $SO^3CaO - CO^2CaO$	32,92

Nombres correspondants à $SO^3 - Cl^2$

Sulfate de baryte	— chlorure de barium	= $SO^3BaO - BaCl^2$	48,10
Sulfate de strontiane	— chlorure de strontiane	= $SO^3SrO - SrCl^2$	45,31
Sulfate de magnésie	— chlorure de magnésie	= $SO^3MaO - MaCl^2$	49,76
Sulfate de plomb	— chlorure de plomb	= $SO^3PbO - PbCl^2$	50,04
Sulfate de soude	— chlorure de sodium	= $SO^3Na^2O - Na^2Cl^2$	49,24
Sulfate de potasse	— chlorure de potassium	= $SO^3K^2O - K^2Cl^2$	46,21

Nombres correspondants à $Cl^2 - O$.

Chlorure de mercure	— oxyde de mercure	= $HgCl^2 - HgO$	46,94
Chlorure de plomb	— oxyde de plomb	= $PbCl^2 - PbO$	44,41

Nombres correspondants à $Az^2O^5 - SO^3$.

Nitrate de potasse — sulfate de potasse	$= Az^2O^5K^2O - SO^3K^2O$. . . .	95,09
Nitrate de soude — sulfate de soude	$= Az^2O^5Na^2O - SO^3Na^2O$. . .	90,92

Nombres correspondants à $Az^2O^5 - CO^2$.

Nitrate de potasse — carbonate de potasse	$= Az^2O^5K^2O - CO^2K^2O$. .	115,45
Nitrate de soude — carbonate de soude	$= Az^2O^5Na^2O - CO^2Na^2O$.	115,48

On pourrait faire encore d'autres vérifications du même genre, et on reconnaîtrait toujours que, malgré les complications des nombres que l'on compare, la loi ne serait pas en défaut.

Les nombres qui se rapportent aux oxydes et aux métaux sont employés par M. Woestyn pour chercher ceux qui sont relatifs à l'oxygène.

Oxydes de la formule RO.

Noms des oxydes.	Produits trouvés pour l'oxygène.
Oxyde de plomb.	30,293
Oxyde de mercure.	27,661

Oxydes de la formule R^2O^3.

Oxyde de fer.	28,71
Oxyde de plomb.	28,90
Oxyde de bismuth.	29,72
Oxyde d'antimoine.	30,15

Oxydes de la formule RO^2.

Oxyde d'antimoine.	27,55

Oxydes complexes.

Oxyde de fer magnétique.	30,52

	Détermination par les sels.
$\frac{1}{6}$ (chlorate de potasse — chlorure de potassium) $= \frac{1}{6}$ $(Cl^2O^5K^2O - Cl^2K^2)$.	26,64

L'auteur termine son travail par la détermination du nombre correspondant au chlore en partant de ceux trouvés pour les chlorures et pour les métaux.

Chlorures de la formule R^2Cl^2.

Noms des chlorures.	Nombres trouvés pour le chlore.
Chlorure d'argent	43,188
Chlorure de cuivre	40,566

Chlorures de la formule RCl^2.

Chlorure d'étain	39,122
Chlorure de zinc	38,342
Chlorure de mercure	37,765
Chlorure de plomb	37,351

Chlorures de la formule R^2Cl^4.

Chlorure d'étain	39,012

« On voit, d'après les tableaux qui précèdent, que les écarts à la loi énoncée sont peu considérables, et qu'ils peuvent rentrer dans les limites de ceux que feraient prévoir les causes d'erreur dont on a parlé plus haut.

« On avait annoncé que les corps de formules atomiques similaires avaient sensiblement le même nombre. Ce fait, s'il était exact, ne serait qu'un accident particulier, qui tiendrait à ce que les nombres correspondants aux corps simples, sont sensiblement les mêmes ; mais il est facile de voir qu'il n'en est pas toujours ainsi, et qu'alors, les éléments simples qui donnent un nombre plus considérable que les autres, font jouir les composés où ils entrent de la même propriété par rapport aux corps de formules similaires. Ainsi, le mercure et le bismuth fournissent des nombres plus considérables que les autres corps simples ; aussi remarque-t-on que les produits relatifs aux composés où ils entrent sont plus grands que ceux des composés de même formule.

« Les nombres donnés par MM. Delaroche et Bérard, pour les capacités calorifiques des gaz, semblent indiquer que cette loi s'applique également à ces derniers corps. »

9. — Sur la chaleur spécifique de quelques liquides; par M. H. Kopp (*Annalen der Physik und Chemie,* t. LXXV, p. 98). — **Même sujet;** par MM. Favre et Silbermann (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXIII, p. 411).

M. H. Kopp a soin d'avertir que ces déterminations ne sont

qu'approximatives et qu'elles ont été faites par la méthode des mélanges.

Pour la chaleur spécifique du mercure, il a trouvé 0,0332 entre 44° et 24°. A l'aide de la même méthode, M. Regnault a trouvé 0,0333 entre 98° et 12°, et 0,6285 entre 20° et 5°, au moyen de la méthode de refroidissement. Le nombre 0,0333 s'accorde avec les observations de Dulong et Petit, de Neumann et de Potter.

De leur côté MM. Favre et Silbermann ont déterminé avec précision les chaleurs spécifique et latente de plusieurs liquides, à l'aide d'un appareil très-ingénieux qui leur permettait de faire jusqu'à 16 déterminations dans 5 heures. Nous mettrons les résultats obtenus par ces physiciens en regard avec ceux de M. H. Kopp.

	H. Kopp.		Favre et Silbermann.	
		Température.	Chaleur spécifique.	Chaleur latente.
Esprit de bois	0,645	entre 43° et 23°	0,67127	263,86
Alcool	0,615		0,64490	208,31
Alcool amylique	0,564	entre 44° et 26°	0,58728	121,37
Alcool éthalique			0,51600	58,44
Acide formique	0,536	entre 45° et 24°	0,60401	120,72
— acétique	0,509		0,50822	101,91
— butyrique	0,503	entre 45° et 21°	0,41420	114,67
Éther sulfurique			0,50342	91,11
Éther formique	0,513	entre 39° et 20°		
Formiate de méthyle	0,507	entre 41° et 21°		
Éther acétique	0,496			
Butyrate de méthyle	0,487	0,48344 105,80	0,49176	87,33
Valérate de —	0,491	entre 45° et 21°		
Éther valérique			0,52117	69,40
Acétone	0,530	entre 41° et 20°		
Benzine	0,450	entre 46° et 19°		
Acide sulfurique monohydraté	0,343	entre 46° et 21°		
Huile de moutarde	0,432	entre 48° et 23°		

Huile essentielle de la formule $C^{20}H^{16}$.

Essence de térébenthine	0,46727	.....	68,73
Térébène	0,52409	.....	67,21
Essence de citron	0,50233	.....	70,02

MM. Favre et Silbermann annoncent de plus ce résultat remarquable, que des hydrogènes bicarbonés d'équivalents très-différents

possèdent la même chaleur spécifique et la même chaleur latente, et que ce n'est que la différence d'ébullition qui apporte des changements dans la chaleur totale. Ces valeurs ne sont donc pas, ici du moins, en raison des poids atomiques, puisqu'elles sont les mêmes pour des formules très-différentes.

Voici quelques résultats à l'appui :

Hydrogènes biearbonés.

	Chaleur spécifique.	Chaleur latente.
Bouillant à 205°	0,49385	59,90
Bouillant à 250°	0,49680	59,70

10. — Sur la loi qui règle la chaleur latente de vaporisation; par M. Person (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 524).

Dans un mémoire publié en 1843, M. Person avait annoncé que la chaleur latente de vaporisation était la même pour les substances qui bouillaient à la même température, et que pour les autres elle suivait l'ordre des températures d'ébullition, se fondant en ceci sur les observations de Dulong et de M. Despretz.

Les dernières déterminations de MM. Favre et Silbermann s'accordent en général avec cette loi; M. Person les réunit toutes dans le tableau suivant, dans lequel il rapporte ces chaleurs latentes à des poids atomiques formant 2 volumes comme l'atome d'eau. Les formules supposent $O = 1$; $H = 0,125$ et $C = 0,75$; les points d'ébullition ont été trouvés par MM. Favre et Silbermann.

DÉSIGNATION des SUBSTANCES.		POINT D'ÉBULLITION.	CHALEUR LATENTE DU POIDS atomique.	CHALEUR LATENTE DE L'UNITÉ de poids.
Éther sulfurique.....	C^4H^5O	35°,6	421°,3	91°,1
Esprit de bois.....	CH^2O	66 ,5	527 ,7	263 ,8
Éther acétique.....	$C^4H^4O^2$	74 ,0	582 ,0	105 ,8
Alcool.....	C^2H^3O	78 ,4	598 ,8	208 ,3
Butyrate de méthylène.	$C^5H^5O^2$	93 ,0	556 ,5	87 ,3
Eau.....	HO	100 ,0	603 ,0	536 ,0
Acide formique.....	$C^2H^2O^4$	100 ,0	694 ,0	120 ,7
Éther valérique.....	$C^{10}H^{11}O$	113 ,0	685 ,0	69 ,4
Acide acétique.....	$C^2H^2O^2$	120 ,0	382 ,0	101 ,9
Alcool valérique	C^5H^6O	132 ,0	606 ,8	121 ,4
Essence de térébenthine	$C^{20}H^{16}$	156 ,0	584 ,0	68 ,7
Térébène.....	$C^{20}H^{16}$	156 ,0	571 ,0	67 ,2
Essence de citron.....	$C^{20}H^{16}$	165 ,0	595 ,0	70 ,0
Acide butyrique.....	$C^4H^4O^2$	164 ,0	632 ,0	114 ,9
Acide valérique.....	$C^5H^5O^2$	175 ,0	660 ,0	103 ,5
Hydrogène carboné...	$C^{12}H^{12}$	198 ,0	629 ,0	59 ,9
Hydrogène carboné..	$C^{15}H^{15}$	255 ,0	783 ,0	59 ,7
Alcool éthalique.....	$C^{16}H^{17}O$	360 ,0	884 ,0	58 ,4

Ce tableau confirme, en général, la loi de M. Person; néanmoins il renferme quelques anomalies qui demandent une explication. La plus grande s'observe pour l'acide acétique; elle s'explique aisément d'après les résultats de MM. Cahours et Bineau (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 288, et 1846, p. 363) sur la densité de la vapeur de cet acide, qui est telle, vers la température de l'ébullition, que le poids atomique entier 7,5, au lieu de répondre à 4 volumes, ne répond pas même à 3; or si l'on admet qu'il réponde à 2,5, il faudra prendre les $\frac{4}{5}$ du poids atomique, c'est-à-dire 6, pour avoir le poids relatif à 2 volumes, et alors on aura 611 pour la chaleur latente, ce qui fera disparaître l'anomalie.

La même correction s'applique sans doute à d'autres substances; ainsi la chaleur latente 632 paraît un peu faible pour l'acide butyrique, qui bout à 164°; mais aussi la densité de sa vapeur a été trouvée plus forte que ne l'indique le calcul.

On peut attribuer à la même cause la discordance qu'offre le butyrate de méthylène.

L'excès que présente l'acide formique s'explique par une petite quantité d'eau dont MM. Favre et Silbermann ont reconnu la présence.

L'essence de térébenthine offre une anomalie considérable, mais qui disparaît quand on adopte, pour la chaleur latente de l'unité de poids, le nombre 76,8, déterminé par M. Despretz; et il est probable que le même mode de correction s'applique aux deux autres substances isomères.

11. — Sur les points d'ébullition; sur l'équivalent de la silice; par M. Hermann Kopp (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVII, p. 356).

Les chimistes diffèrent d'opinion sur l'équivalent du silicium et sur la formule de l'acide silicique, que l'on représente par SiO, par SiO^2 et par SiO^3; chacune de ces formules a pour elle l'avantage de donner une expression plus simple à un nombre plus ou moins considérable de silicates, de sorte qu'il est impossible d'arriver par cette voie à une conclusion au sujet de la formule de l'acide silicique. Les résultats obtenus à l'aide des déterminations de la densité de vapeur du chlorure de silicium n'ont pas davantage tranché la question.

Les considérations qui suivent ont conduit M. Hermann Kopp à adopter pour l'acide silicique la formule SiO^3; par conséquent l'équivalent du silicium devient 21,3, en admettant les nombres fournis par M. Pelouze.

Il résulte d'un grand nombre de comparaisons établies entre des combinaisons chlorées et bromées de même composition que le remplacement d'un équivalent de chlore par un équivalent de brome entraîne, dans le point d'ébullition du composé, une augmentation de 32°, et inversement, en échangeant dans ce composé un équivalent de brome contre un de chlore, le point d'ébullition baisse de 32°.

Ainsi le chlorure d'éthyle C^4H^5Cl bout à 11° (Is. Pierre); le bromure C^4H^5Br bout, d'après le même, à 41°, très-voisin de 43°, qu'exige le calcul.

D'après M. Regnault, le chlorure d'acétyle bout à 18 ou à 15°; le bromure bout à la température ordinaire; le calcul exige que le point

d'ébullition soit situé vers 14 ou 17°, ce qui s'accorde avec l'expérience.

Le composé $C^4H^4Br^2$ (bromélayle), correspondant à la liqueur des Hollandais, bout à 133° (Is. Pierre). Le liquide $C^4H^4Cl^2$ obtenu par M. Regnault par substitution, bout à 64°, qui diffère de 5° du nombre que l'on obtient en retranchant de 133° le nombre $64 = 2 \times 32$.

D'après Robiquet et Colin, le chlorélayle $C^4H^4Cl^2$ lui-même bout à 67°; d'après Guthrie, à 74°; d'après M. Liebig, à 82°; d'après M. Regnault, à 82°. M. Despretz a observé 86°; M. Is. Pierre, 85°.

Le bromoforme C^2HBr^3 bout à 152° (Cahours); d'après le calcul, le chloroforme C^2HCl^3 doit bouillir à une température inférieure de $3 \times 32°$, par conséquent à 56°. M. Liebig et M. Regnault ont observé 61°; M. Soubeiran, 70°.

D'après M. Dumas, M. Pierre et M. Andrews, le chlorure de phosphore Cl^3Ph bout à 78°; le bromure Br^3Ph à 174° (Is. Pierre); la différence est sensiblement 96.

Le chlorure d'arsenic Cl^3As bout à 134° (Is. Pierre); à 132° (Dumas); d'après le calcul, le bromure Br^3As bout à une température plus élevée de 96°. M. Sérullas a observé 220°. Il faut remarquer que M. Pierre a tenu compte de la cause d'erreur qui pourrait résulter de la température de la tige du thermomètre : si on applique cette correction à l'observation de Sérullas, ce nombre devient 226°, même en supposant que la température de la tige était de 50°.

En considérant ce fait que les différences de température entre les composés chlorés et les composés bromés correspondants oscillent toujours autour de 32°, ou un multiple de ce nombre, M. Kopp se demande si, connaissant les points d'ébullition de deux substances différentes entre elles, en ce que l'une renferme du brome là où l'autre renferme du chlore, si on ne pourrait pas déterminer, par les seuls points d'ébullition, combien d'équivalents de chlore ont été remplacés par le brome, et réciproquement.

M. Pierre a déterminé les points d'ébullition du chlorure et du bromure de silicium : il a fixé le premier à 59°; le second, à 153°. La différence est de 94°; d'où il résulte que 3 équivalents de brome ont remplacé 3 équivalents de chlore; par suite, le bromure de silicium doit être représenté par Br^3Si et le chlorure

par Cl^3Si, ce qui exige pour l'acide silicique la formule SiO^3, ainsi que l'indiquait Berzelius.

12. — Relation entre le coefficient d'élasticité des métaux et leur chaleur latente de fusion; par M. Person (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIV, p. 265).

Un travail de M. Wertheim a fait connaître le coefficient d'élasticité de plusieurs corps. On y remarque que le coefficient d'élasticité du zinc est double de celui de l'étain; l'on sait d'autre part qu'il faut deux fois autant de chaleur pour fondre le zinc que pour fondre l'étain.

Le plomb offre avec le zinc une relation pareille. Il faut cinq fois moins de chaleur pour fondre le zinc et cinq fois moins d'effort pour l'allonger. M. Person a recherché si l'on pouvait, pour d'autres mélanges, passer du coefficient d'élasticité au chiffre qui exprime leur chaleur latente de fusion. Il a appliqué ce calcul au cadmium et à l'argent, et le rapport s'est vérifié.

Il a trouvé, par l'expérience, que 13,58 exprime la chaleur de fusion du cadmium ; le même chiffre, déduit par le calcul du coefficient d'élasticité, est 13,52.

Pour l'argent, l'expérience a fourni 21,07 et le calcul 20,38.

Ainsi, entre le coefficient d'élasticité des métaux et leur chaleur latente de fusion, il existe une relation telle, que la chaleur latente d'un métal étant donnée, on détermine celle des autres par des expériences purement mécaniques où n'intervient nullement la chaleur. Ainsi, d'après le son que rend une tige quand elle vibre, ou d'après l'effort nécessaire pour l'allonger, on peut assigner la chaleur nécessaire pour la fondre, et cette relation qui paraît d'abord singulière, est, au fond, très-naturelle, quand on considère que le coefficient d'élasticité est véritablement la mesure de l'attraction moléculaire. Sans savoir au fond en quoi consiste le passage de l'état solide à l'état liquide, on peut toujours affirmer que, pour fondre un métal, il faut, en définitive, vaincre l'adhérence de toutes ses molécules ; il y a là un travail mécanique, et il est naturel que la dépense de chaleur soit proportionnelle à ce travail. Les différents métaux dans le cas de la fusion se comportent, à peu près, comme des machines d'une même construction, dans lesquelles la même dépense de combustible produit le même effet utile. On sait que cette loi s'observe pour les différents gaz ; qu'ils soient simples

ou composés, le travail dû à leur détente est toujours en proportion constante avec la chaleur qui disparaît alors.

13. — Sur la décomposition de l'eau par la chaleur; par M. Berzelius (*Rapport annuel sur les progrès de la chimie,* 1848, p. 18).

Relativement à la décomposition de l'eau par la chaleur, expérience réalisée pour la première fois par M. Grove (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 8), Berzelius fait observer que si l'eau se décompose à une température très-élevée, l'on ne comprend pas pourquoi ses éléments ne se réunissent pas de nouveau lorsque la température baisse.

Berzelius attribue cette décomposition à la force catalytique du platine, rehaussée par la chaleur, et il rappelle que M. Faraday a signalé depuis longtemps que de l'hydrogène dégagé sous l'influence d'une très-haute température ne se combine plus avec l'oxygène sous l'influence de l'éponge de platine.

14. — Sur les causes d'erreurs qui peuvent se produire dans la détermination des densités des corps solides à l'état de division extrême; par M. G. Rose (*Annalen der Physik und Chemie,* t. LXXIII, p. 1, et LXXV, p. 403). — **Sur la densité des corps solides;** par M. Osann (*Ibid.*, t. LXXIII, p. 605).

Les résultats si différents que M. G. Rose a obtenus en examinant les densités de l'or et de l'argent pris à l'état fondu, comprimé ou à l'état de division extrême, l'ont engagé à étendre ses recherches sur d'autres corps, tels que le platine et le sulfate de baryte. Il en résulte ce fait que :

1° Les corps à l'état de précipité chimique fournissent, pour leur densité, des chiffres plus élevés que ces mêmes corps pris à l'état de cristaux ou de masses compactes;

2° La densité augmente avec la ténuité de la poudre.

Ces observations ayant été faites avec les mêmes corps qu'on a réduits successivement dans les différents états, M. G. Rose attribue ces variations de densité à cette propriété des corps divisés de condenser les gaz. D'après cela, ces corps condensent de l'eau dans leurs intervalles; par conséquent, en prenant le poids du corps dans l'eau, on obtient un nombre inférieur à celui qu'on devrait obtenir si au poids du corps il n'était venu s'ajouter le poids d'une certaine quantité d'eau condensée.

Cette observation n'infirme en rien l'usage, introduit par M. Beudant, de réduire en poudre les minéraux dont on veut déterminer la densité, car M. G. Rose s'est assuré que l'augmentation de densité n'a lieu que pour les corps à l'état de précipité chimique.

Cependant cette explication que M. G. Rose donne de l'augmentation de densité dans les précipités chimiques ne s'étend peut-être pas à tous les cas, car rien ne prouve encore que le sulfate de baryte, par exemple, possède la forme cristalline du sulfate de baryte natif.

Voici les résultats des déterminations de M. G. Rose :

Moyennes de plusieurs déterminations.

	I. Or fondu.	II. Fondu dans le carbonate de soude.	III. Fondu dans le borax.	IV. Fondu dans le sel marin.	V. Réduit par l'acide oxalique, puis fondu.
Densités					
situées entre	19,2778	19,3115	19,3150	19,2722	19,2955
et	19,2853	19,2754	19,2809		
Comprimé fortement dans une matrice de la monnaie de Berlin, le n° IV acquit une densité de.....				19,2992	
On le fondit de nouveau dans un creuset de graphite, et alors sa densité devint.....				19,2955	
Une nouvelle compression lui valut la densité de....				19,3087	
La densité du n° V comprimé était de.....					19,3336

On voit encore, dans ce tableau, que la fusion dans le sel marin ne produit pas sur l'or l'effet qu'elle produit sur le cuivre, et qui consiste à le rendre le plus dense possible, ainsi que MM. Marchand et Scheerer l'avaient constaté pour ce dernier métal.

Quant à la densité de l'or à l'état de division extrême, M. G. Rose a opéré sur des précipités amorphes et sur des précipités cristallins. Le premier a été préparé avec des dissolutions très-étendues de chlorure d'or et de sulfate de fer; avec des dissolutions concentrées, on obtient des cubes microscopiques qui prennent également naissance quand on réduit la dissolution aurique par de l'acide oxalique, ou quand on abandonne cette dissolution à la lumière solaire.

Densité à 17°,5 :

VI. Or précipité par le sulfate de fer.	VII. Or précipité par l'acide oxalique.
Les nombreuses déterminations oscillent entre 20,6882 et 19,5501.	Densité, 19,4791.

L'auteur attribue les variations dans les résultats du n° VI aux divers états de ténuité de l'or précipité; le produit qui a donné la densité 20,6882 s'était en effet formé très-lentement dans une dissolution très-étendue.

Pour s'assurer de cette influence du degré de division de l'or, il a pris la densité de la limaille d'or (VIII) et de petits globules d'or, obtenus à l'aide du chalumeau (IX); il a trouvé pour VIII 19,2178; pour IX, 19,2721.

L'état de dessiccation ou d'humidité de l'or divisé n'exerce aucune influence sur sa densité.

Densité de l'argent à 17°,5.

Ce métal a été fondu dans le sel marin pour éviter le rochage. Une trentaine de déterminations ont fourni des nombres qui ne dépassaient pas les limites de 10,5585 et 10,6247.

L'argent pulvérulent a été obtenu par la réduction du nitrate d'argent au moyen du sulfate de fer; le précipité était cristallin.

L'un de ces précipités très-ténu a donné le nombre 10,6139; l'autre, plus grossier, avait une densité de 10,5485.

M. Karsten, qui avait également examiné la densité de l'argent en poudre, a trouvé 10,4282 à 0°; le métal avait été précipité du nitrate d'argent par une lame de cuivre.

Densité du platine.

Les différents chimistes qui se sont occupés de la densité du platine en poudre et du noir de platine ont obtenu des nombres qui ne dépassent pas 17,890. M. G. Rose est arrivé à l'énorme chiffre de 26,1488 à 15° C. pour un noir de platine qui a été préparé par la réduction du bichlorure de platine au moyen du sucre et du carbonate de soude.

Depuis, M. G. Rose a expérimenté sur d'autres échantillons de noir de platine. Les nombres qu'il a obtenus sont très-divergents, mais ils sont de beaucoup inférieurs au précédent.

Nous les consignons dans le tableau suivant :

	Densité à 17°,5 C.
Noir de platine préparé en décomposant à chaud une dissolution de platine dans l'eau régale par le tartrate de potasse.....	20,9815 et 20,7737

	Densité à 17°,5C.
Noir de platine précipité par le zinc d'une dissolution aqueuse *de chlorure de platine et de potassium*.....	22,0345
Noir préparé en décomposant une dissolution aqueuse de chlorure de platine par la potasse et l'alcool.....	22,8926
Éponge de platine obtenue en calcinant le chlorure de platine ammoniacal et en épuisant la masse chauffée par l'eau.....	16,6340
Noir d'iridium séparé par le zinc d'une dissolution de chlorure d'iridium et d'ammoniaque platinifère.....	18,6088

M. G. Rose garde le silence sur les causes probables des singulières divergences qui sont consignées dans ce tableau.

Densité du sulfate de baryte à 17°,5.

D'après les principales déterminations connues, la densité du sulfate de baryte cristallisé ne dépasse pas 4,59. Les nombres obtenus par M. G. Rose sont tous plus élevés; ils sont situés entre 4,4872 et 4,4773.

L'échantillon qui a servi était pur et bien cristallisé; M. Rammelsberg, qui l'a analysé, n'a pu y trouver que 0,60 pour 100 de sulfate de strontiane.

Le sulfate de baryte, à l'état de précipité, a été obtenu au moyen du chlorure de barium et de l'acide sulfurique; il était formé de prismes microscopiques.

Deux déterminations ont donné les nombres 4,5253 et 4,5271.

Le sulfate de baryte natif réduit en poudre fine possédait une densité de 4,4804 à 4,4794.

A l'occasion de ce travail de M. G. Rose, M. Osann rappelle qu'il a attribué à une cause semblable les différences de densité qu'il a observées avec du platine en grains de l'Oural et avec des débris de verre; il est vrai que M. Osann fait encore intervenir l'adhésion et la capillarité.

15. — Sur la détermination de la densité des liquides; par M. Alexander (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIV, p. 153).

M. Alexander a fait connaître un nouvel instrument propre à déterminer la densité des liquides d'une manière plus expéditive

qu'on ne peut le faire au moyen du flacon ou de la balance hydrostatique. Cet instrument, plus exact que les aréomètres, a été construit en partant de ce principe que la hauteur des liquides en communication est en raison inverse de leurs densités.

Il est vrai que ce principe a été mis plus d'une fois déjà en pratique pour le même objet; mais si les méthodes auxquelles il a servi de point de départ sont tombées successivement dans l'oubli, cela tient, suivant l'auteur, aux difficultés inhérentes à leur exécution.

Il serait difficile de décrire, sans figure, la disposition de l'instrument imaginé par M. Alexander; on comprend du reste qu'il consiste essentiellement dans deux tubes de verre communicants et gradués, recourbés par leur partie supérieure et plongeant par leur partie inférieure dans deux verres contenant, l'un de l'eau distillée, l'autre le liquide dont on cherche la densité; en divisant la colonne d'eau par celle de ce liquide, on obtient un quotient qui exprime la densité.

L'auteur y ajoute une disposition qui permet de raréfier, à volonté, l'air dans les deux branches.

S'il s'agit d'obtenir des résultats très-exacts, il faut réduire à 0° les hauteurs des colonnes liquides avant d'opérer la division.

16. — Nouvelle méthode pour déterminer la densité des gaz. — Densité de l'oxygène, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'acide sulfureux; par M. Marchand (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIV, p. 38).

Pour éviter les difficultés inhérentes à la méthode employée généralement pour déterminer la densité des gaz, difficultés singulièrement amoindries, ce nous semble, par l'artifice indiqué par M. Regnault (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 11), M. Marchand emploie un procédé qui n'est qu'une modification de celui de M. Gay-Lussac pour la densité des vapeurs et qui rappelle également celui de M. Bineau.

Ce procédé, qui consiste à condenser les gaz dans un liquide absorbant et à les peser ensuite, doit avoir bien des inconvénients dans l'exécution, et d'ailleurs il ne s'applique qu'à un petit nombre de corps gazeux.

Voici le principe de ce procédé :

On remplit un ballon de grandeur indéterminée d'un gaz absorbable par une substance quelconque, et, au moyen d'un gaz inerte,

on chasse ce gaz dans les condensateurs pesés; une pesée fait connaître le gaz absorbé.

L'appareil employé consiste dans un ballon tubulé qui peut renfermer 6 000 centimètres cubes de gaz, muni de deux tubes de verre, dont l'un plonge au fond du ballon et dont l'autre s'arrête immédiatement au-dessous du bouchon qui ferme le ballon. Les deux tubes sont pourvus de robinets; le robinet du premier tube est tritubulé, le second est un robinet ordinaire. Une branche descendante du premier robinet plonge dans un tube en U, renfermant du mercure; il doit servir de manomètre, et par conséquent, il est gradué en millimètres; derrière ce tube on a fixé un miroir portant également une graduation; ce miroir est placé de manière à ce que ses divisions tombent exactement dans le milieu des divisions du tube manométrique. On a, de cette manière, une division en demi-millimètres, ce qui permet d'évaluer jusqu'à des dixièmes de millimètres au moyen d'une lunette.

Le robinet ordinaire est destiné à mettre le ballon en communication avec une pompe servant à faire le vide dans le ballon qu'on lave quatre ou cinq fois avec le gaz sur lequel on opère. Cela fait, on remplit le ballon de gaz, on ferme les robinets, on place le ballon dans un filet et on le suspend dans une cuve en bois à fond percé de trous; on remplit cette cuve avec de la glace et on ferme avec un couvercle, de manière à livrer passage aux deux tubes qu'on entoure eux-mêmes de glaçons.

Au bout de quelques heures de séjour dans une chambre dont la température n'est que peu supérieure à 0°, on peut admettre que le gaz du ballon a acquis une température constante. Le robinet tritubulé est mis ensuite en communication avec le générateur du gaz et on introduit de ce dernier suffisamment pour que la pression manométrique dépasse 0,765 millimètres. Pour éviter que, par le refroidissement du gaz, cette tension diminue, il est bon d'aller d'abord jusqu'à 0,770 millimètres et de ramener, après le refroidissement, à la pression de 0,765 millimètres, en laissant échapper une certaine quantité de gaz.

La tension de 0,765 millimètres est appelée par M. Marchand tension normale.

Le volume du gaz étant déterminé, on met les condensateurs en communication avec le robinet ordinaire; on y chasse le gaz au moyen d'un gaz indifférent; on prolonge cette opération jusqu'à ce

qu'on soit sûr que tout le gaz à examiner soit enlevé du ballon, et on pèse les condensateurs, après les avoir remplis d'air atmosphérique, si c'est nécessaire.

La densité de l'air atmosphérique ne pouvant servir d'unité, M. Marchand s'est servi de celle de l'oxygène.

Les absorbants varient suivant la nature du gaz à condenser; ils contribuent, par conséquent, à compliquer ce procédé, pour lequel M. Marchand s'est donné beaucoup de peine, et qui n'est appelé à réussir qu'entre des mains très-patientes et très-habiles; la preuve en est dans les difficultés que l'auteur lui-même a eu à surmonter pour absorber les gaz sur lesquels il a expérimenté, et qui sont l'oxygène, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone et l'acide sulfureux.

Les densités trouvées s'accordent du reste avec celles obtenues par plusieurs observateurs au moyen de méthodes différentes; ainsi M. Marchand a trouvé

Pour l'acide carbonique	1,3825 1,3819	qui est d'après	M. Regnault...	1,3830
Pour l'oxyde de carbone	0,87563	—	M. Wrede.....	0,87533
Pour l'acide sulfureux	2,04116	—	Berzelius...	2,0323

L'oxygène a été absorbé, soit par le cuivre incandescent, soit par le phosphore. Le cuivre était contenu dans un tube de verre de 600 millimètres de long et 25 millimètres de diamètre, et il était étiré aux deux extrémités. Avant la pesée, le tube avait été rempli d'acide carbonique sec; puis on y fit le vide et ensuite il fut scellé à la lampe.

Pendant qu'on y faisait passer de l'acide carbonique, il fut chauffé au rouge, de sorte qu'on pouvait être certain qu'il n'est pas resté d'hydrogène provenant de la réduction.

L'oxygène a été préparé par la calcination du chlorate de potasse, et on avait adapté à la cornue un tube à potasse et un tube à ponce sulfurique.

L'acide carbonique fut obtenu en décomposant du marbre de Carrare par de l'acide chlorhydrique. On le fit barboter dans une dissolution de bicarbonate de soude, ensuite dans une dissolution de sulfate d'argent, pour lui enlever l'hydrogène sulfuré, et enfin il fut desséché avec de la ponce sulfurique.

Ce n'est qu'après plusieurs expériences malheureuses que M. Marchand réussit à faire absorber convenablement l'oxygène par le phosphore. Pour fixer l'acide phosphorique, on engagea, dans

une boule contenant de l'eau, le tube dans lequel s'est opérée la combustion ; comme le gaz qui s'échappait entraînait non-seulement de l'eau, mais encore des vapeurs de phosphore, on le fit passer à travers un tube rempli d'asbeste, contenant du cuivre très-divisé; l'eau fut retenue au moyen de l'acide sulfurique.

L'oxyde de carbone a été préparé en décomposant l'acide oxalique par l'acide sulfurique pur ; le gaz fut purifié avec la potasse et l'acide sulfurique. M. Marchand a d'abord cherché à l'absorber au moyen du potassium, mais il a dû y renoncer et chercher un autre procédé qu'il a trouvé dans l'emploi de l'oxyde de cuivre, transformant, par conséquent, l'oxyde de carbone en acide carbonique.

L'acide sulfureux préparé en calcinant un mélange de soufre et d'oxyde de cuivre fut d'abord chassé à travers un tube de verre plein de coton, puis à travers un tube en U à acide sulfurique ; il fut absorbé par la potasse; le gaz indifférent qui a servi à le chasser du ballon est l'hydrogène; l'acide carbonique a été chassé par l'air atmosphérique.

17. — Poids de l'atmosphère; par M. Marchand (*Archiv der Pharmacie*, t. CIV, p. 319).

D'après un calcul fait par M. Poggendorff, le poids de l'atmosphère serait de

4 451 000 000 000 000 000 de kilogrammes.

D'après M. E. Schmidt, ce poids serait de

1 371 977 266 662 000 000 de livres ?

D'après M. Marchand, de

5 263 623 000 000 000 000 de kilogrammes.

D'après ce dernier calcul, ce poids se répartirait ainsi entre les éléments de l'air sec à 0° :

Azote.	8 657 400 000 000 000 000	de livres.
Oxygène.....	2 588 010 000 000 000 000	—
Acide carbonique.	8 600 000 000 000 000	—

18. — Expériences sur la cristallisation sous une haute pression; par M. Ward (*L'Institut*, n° 738, p. 65).

Du chlorure de sodium, du chlorhydrate d'ammoniaque et plu-

sieurs autres sels ont été exposés, en dissolution, à une pression de 100 atmosphères, dans le but de décider si cette pression influencerait la cristallisation de ces sels. On n'a aperçu aucune différence. L'auteur considère donc comme démontré qu'une pression même égale à celle qu'on trouve dans la profondeur de la Méditerranée, est incapable de provoquer la cristallisation.

Cette question est résolue depuis longtemps, et il est étonnant que M. Ward ait cru devoir entreprendre de nombreuses expériences à ce sujet; on connaît le pouvoir dissolvant de l'eau sous pression, et, depuis nombre d'années, la connaissance de ce fait est appliquée dans l'industrie.

19. — Mémoire sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche et sur ses applications à la reproduction des espèces minérales; par M. Ebelmen (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXII, p. 211).

Ce mémoire reproduit avec détails les faits que nous avons présentés d'une manière sommaire (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 141). M. Ebelmen expose la méthode qu'il emploie, note la proportion des substances mélangées, analyse et décrit avec soin les minéraux obtenus. Il n'y a, cependant là, aucune indication assez neuve pour qu'il soit nécessaire de revenir sur notre premier extrait.

20. — Etude des phénomènes relatifs à la polarisation rotatoire des liquides; par M. Pasteur (*Thèse présentée à la Faculté des Sciences, à Paris, le* 20 *août* 1847). — **Recherches sur la chaleur dégagée pendant les combinaisons chimiques;** par MM. Favre et Silbermann (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIV, p. 1081)

Dans cette thèse, M. Pasteur expose les résultats qu'il a obtenus en appliquant l'appareil de polarisation circulaire à l'étude des phénomènes de décomposition. Il commence son travail par l'action des acides ou des sels sur les sels lorsque les lois de Berthollet ne sont plus applicables. Cette question se formule plus nettement par ces deux autres :

1° Lorsque deux sels sont mis en présence et qu'aucun sel ne se précipite, y a-t-il échange entre les acides et les bases? Quatre sels existent-ils dans la dissolution, ou deux seulement?

2° Lorsqu'un sel dissous est mis en présence d'un acide dilué, et

qu'aucun corps ne se précipite ou ne se volatilise, que s'est-il passé en réalité? L'acide a-t-il en partie déplacé le sel?

Lorsqu'une substance est douée de la propriété de dévier le plan de polarisation des rayons lumineux, ou, comme dirait M. Biot, lorsqu'une substance active est mêlée à un liquide inactif, son pouvoir de déviation ne varie pas sensiblement si toutefois les liqueurs ont un certain degré de dilution. Ainsi un mélange, à volume égal d'eau et d'un tartrate, fera éprouver, au plan de polarisation, une déviation presque exactement moitié de celle qu'aurait produite le tartrate avant de l'étendre d'eau. Si donc on mêle ce tartrate à une dissolution saline inactive, on peut à peu près savoir d'avance quelle sera son action sur la lumière polarisée quand le tartrate entre sans altération dans le liquide. Au contraire, si quatre sels prennent naissance, la liqueur renfermera alors deux tartrates, et la déviation même l'accusera si le pouvoir de ces deux tartrates est assez différent. Ceux des tartrates de potasse et de soude, ou d'ammoniaque et de soude, diffèrent assez pour que l'on puisse résoudre la question par le mélange des tartrates de potasse et d'ammoniaque avec des sels de soude, ou par le mélange du tartrate de soude avec des sels de potasse ou d'ammoniaque. On trouve ainsi, que, dans le mélange de deux sels solubles qui ne peuvent donner lieu à des sels insolubles, *il y a, en réalité, formation de quatre sels dans la liqueur.*

De même, M. Pasteur résout affirmativement la deuxième question. Ainsi, en employant une dissolution de tartrate de soude étendue de son volume d'acide nitrique, chlorhydrique, acétique ou sulfurique, M. Pasteur a pu s'assurer que ces acides produisent toujours une profonde altération dans le pouvoir de déviation du tartrate.

Les recherches de MM. Favre et Silbermann sur la chaleur dégagée pendant la décomposition des composés salins, ont suggéré à M. Pasteur l'idée de soumettre les résultats de ces habiles physiciens au contrôle de la polarisation rotatoire.

Pour bien comprendre la question, nous allons transcrire une partie des conclusions qui découlent des importantes recherches de MM. Favre et Silbermann :

« Il n'existe pas de sels acides dans une suffisante quantité d'eau, malgré la présence d'un grand nombre d'équivalents d'acide en excès.

« Andrews, en disant que les sels acides, en se formant, ne dégagent pas de chaleur appréciable, a commis la seule erreur de croire qu'ils se formaient.

« Un sel neutre en dissolution et cristallisé constitue deux corps isomères : dissous SO^4K ; cristallisé $S^2O^8K^2$.

« Les sels acides et les sels doubles ne se forment qu'en cristallisant ; c'est le sel neutre cristallisé M^2 du type remplacé par des M quelconques. Nous pourrions rappeler encore les phénomènes exercés par la chaleur sur les sels cristallisés, acétates, chlorates, etc., qui prouvent ce doublement. »

Ainsi, pour MM. Favre et Silbermann, les sels acides et les sels doubles n'existent qu'à l'état cristallisé ; dissous dans l'eau, le sel acide cesse d'être acide, et il perd cette propriété même, en présence d'un grand excès d'acide ; de même, un sel double cesse d'être un sel double du moment qu'il se trouve en dissolution aqueuse.

De là cette troisième question examinée par M. Pasteur et résolue affirmativement.

Les sels doubles et les sels acides n'existent-ils pas à l'état de dissolution ?

M. Pasteur a opéré avec des tartrates de potasse, de soude et d'ammoniaque, susceptibles, comme on sait, de former entre eux des sels doubles nettement cristallisés.

De nombreuses expériences lui ont démontré que le tartrate double de soude et de potasse a un pouvoir de déviation propre lorsqu'il est dissous, et que ce pouvoir n'est pas la somme des pouvoirs des tartrates simples qui le composent ; car alors on aurait trouvé pour déviation du tartrate double la moyenne des déviations des deux tartrates simples. Cette moyenne est précisément égale à la déviation obtenue en mêlant, équivalent à équivalent, les dissolutions préalablement faites des tartrates simples. Il faut en conclure que, dans ce mélange, le sel double ne prend pas naissance.

Enfin, M. Pasteur démontre encore que les molécules des corps isomorphes ont le même pouvoir de déviation sur la lumière polarisée.

21. — Recherches sur les matières réfractaires ; par M. Gaudin (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 94).

Bien que les résultats, consignés dans la note de M. Gaudin, soient

publiés depuis plusieurs années, nous croyons devoir les reproduire. Ils n'ont été rappelés nulle part d'aucune façon convenable, et cependant leur importance est extrême.

Après avoir décrit le chalumeau dont il a fait usage, l'auteur s'exprime ainsi :

« Je n'ai fait marcher cet appareil qu'un petit nombre de fois ; les gazomètres étaient de beaucoup trop petits pour sa taille, ils ne contenaient que 500 litres, ce qui ne représente, en réalité, que 250 litres d'oxygène. Je n'ai pu me procurer de noir de fumée suffisamment pur et suffisamment compacte. Par l'action du feu, le creuset se fendait, et les rubis tombaient dans les fentes, où ils défiaient la flamme de les atteindre : c'est pourquoi je faisais, d'un même coup, cinq ou six rubis gros comme un fort grain de blé, en ne voulant en faire qu'un seul, gros comme un pois. En un mot, cet appareil, bien servi, devait faire des rubis gros comme des noisettes. Quand ce chalumeau soufflait en plein, son corps était porté au rouge blanc; et, pendant que les rubis étaient ballottés sur la paroi éblouissante du creuset, il émanait du tout une chaleur rayonnante si intense, que la tige des lunettes à verres bleus que je portais pendant l'opération me brûlait la peau.

« Avec un plus faible chalumeau, j'avais obtenu précédemment un globule limpide, gros comme un pois, en opérant sur de l'alun potassique sans addition ; mais ce globule, une fois refroidi, s'est trouvé cristallisé en géode, avec tous les caractères de l'alumine, dureté, éclat adamantin, etc. M. Dufrénoy y a même reconnu le *clivage sextuple du corindon.* Je dois donc prétendre à la priorité pour la production des pierres précieuses cristallisées, et pour le procédé du mélange des corps à l'état de sels, quand il s'agit de dégager par le feu les matières volatiles et d'obtenir le résidu à l'état de mélange intime. Le 19 juin 1837, j'ai présenté à l'Académie une note sur ce procédé, en l'accompagnant d'échantillons, les uns cristallisés, les autres taillés au diamant sur toutes leurs faces. L'opinion du lapidaire, l'analyse remarquable de M. Malaguti, et surtout le rapport favorable de MM. Becquerel et Berthier, ont prouvé que ces rubis possédaient toutes les propriétés des pierres fines naturelles, sauf la limpidité; et c'est précisément la cristallisation constante de l'alumine qui est le plus grand obstacle à la manifestation de cette précieuse propriété.

« Pendant les expériences de la commission à l'école des Mines,

M. Regnault imagina de placer un petit morceau de quartz roulé dans notre creuset de noir de fumée; nous le fondîmes, et je remarquai alors qu'il était visqueux, contrairement à l'alumine, qui est toujours très-fluide ou cristallisée; je formai dès lors le projet d'étirer le cristal de roche. Après quelques essais, je parvins, en effet, à filer le cristal de roche aussi facilement qu'on file le verre; je remarquai aussi qu'il est très-volatil, fait que M. Cordier a trouvé important pour la géologie.

« Dans un mémoire que j'ai eu l'honneur de lire devant l'Académie, le 24 mai 1841, j'ai décrit aussi les phénomènes de la trempe du cristal de roche, de l'étirage du grès, du silex, du béryl, de l'amiante, du grenat almandin, etc. Je joins aujourd'hui à mon mémoire des baguettes de cristal de roche et de grès pour les essais au chalumeau et l'étude des flammes; six lentilles en cristal de roche fondue, grossissement de 60 à 200 diamètres; des rubis faits à la main avec un petit chalumeau à flamme d'éther, etc. Avec l'un de ces rubis, M. Gindraux, habile perceur de pierres, a taillé un trou à pivot pour chronomètre, et il a déclaré qu'il se comportait sous le diamant comme le rubis ordinaire. Enfin je crois pouvoir annoncer qu'il me paraît très-praticable de fondre le cristal de roche en grand, pour l'optique, et le rubis dans des creusets de chaux revêtus de carbone dont j'ai déjà indiqué la fabrication par deux procédés différents, pour la fusion en grand du platine et de ses alliages. Ayant pensé que mon procédé s'appliquerait à la préparation de verres à base d'alumine, j'ai obtenu, dès mon premier essai, un verre très-fusible, jaune de topaze, et extrêmement réfringent, en soumettant au feu 2 parties d'azotate de plomb et 1 partie d'azotate d'alumine; je compte, en augmentant de plus en plus la proportion d'azotate d'alumine, arriver à produire un verre pour l'optique, aussi dur et pour le moins aussi réfringent que le cristal de roche.

« Je terminerai par le classement de quelques corps suivant l'ordre de leur puissance réfractaire, en commençant par le platine, qui est le plus fusible : platine, silice, alumine, oxyde de chrome, iridium, chaux et magnésie, carbone. D'après cela, le carbone serait le corps le plus réfractaire. J'établis mon opinion sur ce que en faisant arriver la magnésie ou la chaux en poudre très-divisée avec les deux gaz, elles forment des flammes chromatiques, à cause de leur volatilisation complète; tandis que, dans les mêmes circonstances,

le carbone, encore plus divisé, produit l'éclat éblouissant des flammes sidérales. »

22. — Sur quelques propriétés du charbon (*Archiv. der Pharmacie*, t. CIV, p. 322).

En plongeant un charbon rouge et exempt de cendres (?) dans des dissolutions métalliques, l'oxyde métallique se réduit, et le métal se précipite sur le charbon en conservant son éclat métallique. C'est ce qui a lieu avec les sels d'étain, de cuivre, de platine, de palladium, de mercure, d'argent et d'or. Les dissolutions ne doivent pas être trop concentrées, et elles ne doivent pas renfermer d'acide libre.

Quand on fait usage de dissolutions étendues de cuivre, le dépôt de cuivre affecte parfois plusieurs nuances qui varient du bleu ciel au rouge. Le métal se dépose presque toujours aux extrémités du corps réducteur; d'autres fois il recouvre toute la surface. Le bichlorure d'étain abandonne dans ces circonstances son métal en cristaux.

23. — Sur l'oxydation du diamant par voie humide; par MM. R. E. et W. B. Rogers (*L'Institut*, n° 779, p. 379).

Le procédé d'oxydation du diamant, jusqu'à présent adopté, a consisté à brûler cette pierre précieuse dans l'air, dans l'oxygène, ou avec une substance riche en oxygène, comme le nitrate de potasse. Dans toutes ces expériences il faut une grande élévation de température. Il y avait donc de l'intérêt à découvrir que le diamant peut être converti en acide carbonique par voie liquide et à une chaleur modérée, par la réaction d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, ou, en d'autres termes, par le pouvoir oxydant de l'acide chromique. Pour réussir dans cette expérience, il est nécessaire de réduire le diamant à l'état le plus complet de ténuité. Un seul grain suffit pour un grand nombre d'expériences. Dans des expériences multipliées, on n'en a pas employé plus d'un demi-grain, et on a obtenu des indications très-manifestes du dégagement de l'acide carbonique. Le bichromate de potasse, quand on le chauffe, dégage constamment un peu de gaz acide carbonique; mais on évite cette erreur en chauffant d'abord l'acide seul dans la cornue jusqu'à environ 350° F.; puis, ajoutant le bichromate par degrés et agitant le mélange de manière à effectuer une séparation complète de l'acide chromique.

Une réaction très-vive a lieu : il se dégage une grande quantité d'oxygène, et avec lui, tout l'acide carbonique que les matières elles-mêmes sont susceptibles de dégager. Lorsqu'il n'est plus possible de découvrir d'acide carbonique par les réactifs calcaires, on ajoute avec précaution le diamant pulvérisé. Le dégagement de l'acide carbonique est bientôt trahi par l'état laiteux croissant de l'eau de chaux, et ce dégagement continue à s'accroître ainsi avec lenteur tant qu'il y a de l'acide chromique libre dans la cornue. Le point principal de ce travail et le plus digne d'intérêt, est toutefois ce fait, publié pour la première fois, que le diamant peut être oxydé par la voie humide et à une température relativement modérée, variant entre 350° et 450° F.

24. — Action du charbon végétal sur le chlore, le brome, l'iode, etc.; par M. Schoenbein (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIII, p. 326).

M. Schoenbein annonce que l'analogie du chlore, du brome, de l'iode et de la vapeur nitreuse avec l'ozone, lui a suggéré plusieurs expériences dont il communique les résultats.

Le charbon en poudre enlève le chlore à l'air et à l'eau saturés de ce gaz; il l'absorbe même entièrement quand, placé dans un tube, on l'expose à un courant de chlore.

Il enlève son pouvoir décolorant à une dissolution d'hypochlorite de chaux.

Il condense la vapeur de brome et d'iode; en un mot, il se comporte envers ces corps comme envers l'ozone.

M. Schoenbein se trompe s'il croit apprendre aux chimistes quelque chose de nouveau; depuis longtemps on connaît l'action du charbon sur les gaz et les vapeurs, et on sait très-bien que le chlore, le brome, etc., ne sont pas les seuls à être absorbés; cette propriété d'être absorbé par le charbon ne prouve donc rien en faveur de l'analogie que veut établir M. Schoenbein ; sinon, on ne voit pas pourquoi l'ammoniaque ne serait pas analogue au chlore.

25. — Préparation du sulfure de carbone; par M. Chaudelon (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XIV, p. 187).

Les nombreuses applications données dans ces derniers temps au sulfure de carbone, nous engagent à faire connaître le procédé suivant pour le préparer avec économie et promptitude.

L'appareil, représenté en coupe, se compose d'un cylindre en fonte grise qui a 20 centimètres de diamètre sur 70 de haut, et porte à sa partie inférieure un tube de 5 centimètres de diamètre intérieur sur 28 de long, fermé à frottement par un bouchon du même métal; à la partie supérieure du cylindre est un goulot de 8 centimètres de diamètre qui s'adapte, également à frottement, à une allonge de $1^m,85$ de long, communiquant avec le réfrigérant en zinc qui a $0^m,37$ de haut sur $0^m,35$ de diamètre, et sous lequel est placé un flacon contenant une petite couche d'eau.

Après avoir rempli le cylindre de charbon de bois calciné, on l'introduit dans un fourneau convenable, et quand il est chauffé à une température qui ne passe pas le rouge brun, on y fait arriver successivement une grande quantité de fragments de soufre par le tube, que l'on a soin de boucher chaque fois. Le soufre, se réduisant en vapeur, traverse le charbon rouge avec lequel il se combine, et produit le sulfide carbonique qui va se rassembler sous l'eau du flacon. Avec 2 kilogrammes et demi de charbon de bois et 12 à 15 kilogrammes de soufre en canon, on obtient, dans l'espace de six ou sept heures, 6 litres environ de sulfide carbonique *brut*, dont le prix de revient n'excède pas deux francs.

26. — Sur l'absorption du gaz acide carbonique par l'acide sulfurique; par MM. R. E. et W. B. Rogers (*L'Institut*, n° 779, p. 379).

Dans cette note les auteurs montrent que l'acide sulfurique de densité ordinaire, est susceptible, sous la pression ordinaire, d'absorber environ 94 pour 100 de son volume de gaz acide carbonique sec, quantité presque double de celle annoncée par de Saussure ; mais on n'y parvient que par une agitation vive et soutenue du liquide dans une atmosphère d'acide carbonique, de tension invariable.

27. — Sur les acides polythioniques et sur quelques hyposulfites; par M. F. Kessler (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIV, p. 249 et 274).

Sous le nom *d'acides polythioniques*, M. Kessler comprend les trois acides du soufre récemment découverts; *acide trithionique* (S^3O^5), *tétrathionique* (S^4O^5) et *pentathionique* (S^5O^5). Nous en avons parlé successivement après leur découverte, ainsi qu'on peut le voir dans l'*Annuaire de Chimie* 1845, p. 6; 1846, p. 50 et 227; 1847, p. 14; et 1848, p. 17, 20 et 21.

Il est vrai que de cette profusion d'acides du soufre, il faut retrancher ceux que M. Plessy a cru avoir découverts, et qui se sont réduits, entre les mains de MM. Fordos et Gélis, aux trois acides thioniques déjà connus qui forment le sujet du travail de M. Kessler.

Acide trithionique (sulfhyposulfurique) et trithionates.

Cet acide s'obtient en dissolution aqueuse quand on décompose le sulfhyposulfate de potasse par l'acide fluosilicique. Il est impossible de concentrer la dissolution; elle se décompose, même au froid glacial, en acide sulfurique et en acide sulfureux.

L'auteur n'annonce rien de nouveau relativement au sel de potasse qu'il a préparé par les méthodes connues; il confirme cependant cette observation de Baumann, suivant laquelle on pourrait préparer ce sel en faisant digérer de l'hyposulfite de potasse avec du soufre.

M. Kessler n'a pas été plus heureux que ses prédécesseurs dans ses tentatives pour préparer le sel de soude; un essai avec des dissolutions concentrées de sulfhyposulfate de potasse et de bitartrate de soude, n'a produit que de l'acide hyposulfureux et du sulfate de soude.

Le *trithionate de baryte* $S^3O^5,BaO + HO$ se précipite en lamelles cristallisées quand on verse un grand excès d'alcool absolu dans une dissolution d'acide sulfhyposulfurique neutralisé par du carbonate de baryte; la dissolution de ce sel est très-peu stable.

Acide tétrathionique (acide hyposulfurique bisulfuré) et tétrathionates.

Cet acide, obtenu pour la première fois par MM. Fordos et Gélis, en traitant l'hyposulfate de baryte par l'iode, se prépare plus facilement, d'après M. Kessler, au moyen de l'hyposulfite de plomb.

Comme l'hyposulfite de plomb retient toujours du nitrate de plomb, quand on l'a préparé au moyen de ce sel et de l'hyposulfite de soude, M. Kessler conseille une autre méthode. Elle consiste à verser lentement, et en agitant constamment, une dissolution aqueuse, peu concentrée et chaude, de deux parties d'hyposulfite de soude, dans une dissolution également chaude et étendue de 3 parties d'acétate de plomb. Le précipité lavé à grande eau est mêlé, encore humide, avec une partie d'iode. Au bout de quelques jours, tout est trans-

formé en iodure de plomb et en une dissolution de tétrathionate de plomb exempt de trithionate. L'oxyde de plomb est précipité par l'acide sulfurique dont on élimine l'excès au moyen d'un peu de carbonate de baryte. La dissolution acide, ainsi obtenue, se laisse concentrer au bain-marie sans se décomposer.

Le plomb ne peut pas être éloigné par l'hydrogène sulfuré, car le sulfure de plomb qui se forme facilite la décomposition du tétrathionate de plomb.

Le *tétrathionate de potasse* s'obtient en ajoutant de l'iode à une dissolution concentrée d'hyposulfate de potasse exempt de sulfite ou de carbonate; on ajoute l'iode lentement et de manière à éviter un trop grand échauffement du mélange; on cesse d'en ajouter dès que la couleur rouge, qui se produit à chaque addition, devient persistante. Le tétrathionate de potasse se précipite presqu'en entier pendant l'opération; la dissolution retient tout l'iodure de potassium. On dissout ensuite le tétrathionate dans l'eau chaude, on filtre pour séparer le soufre, et on ajoute de l'alcool tant que le précipité, qui se forme, se redissout. Par le refroidissement, le tétrathionate se sépare en gros cristaux, le trithionate qui peut se former en même temps reste, au contraire, dans la dissolution, et ne se sépare que par la concentration ou par une addition d'alcool.

Ce sel peut encore se préparer quand on verse de l'acide tétrathionique dans une dissolution concentrée d'acétate de potasse; en cet état on l'obtient à l'état pulvérulent; il se conserve mieux sous cette forme que sous celle de grands cristaux; ces derniers renferment toujours un peu d'eau mère qui produit, au bout de quelques semaines, du soufre et du trithionate de potasse.

Le *tétrathionate de soude* ne se précipite de sa dissolution aqueuse qu'au moyen de très-grandes quantités d'alcool. M. Kessler a pu l'obtenir aussi en ajoutant à une dissolution d'hyposulfite de soude, du bichlorure de cuivre, jusqu'à ce que le protochlorure se fût complétement déposé, et que la dissolution se fût légèrement colorée en bleu; en versant de l'alcool dans cette dernière, le tétrathionate s'est séparé.

On se rappelle que MM. Fordos et Gélis l'ont obtenu d'une manière analogue, en employant le chlorure d'or (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 229).

Ce sel ne peut pas se préparer directement. Quand on neutralise de l'acide téthrathionique par du carbonate de soude, ou quand on

décompose le tétrathionate de plomb par le sulfate de soude, on obtient, par l'évaporation, un mélange de soufre, de sulfate et d'hyposulfite de soude.

Le *tétrathionate de baryte* s'obtient en gros cristaux tabulaires quand on verse de l'acétate de baryte dans de l'acide tétrathionique, et qu'on ajoute de l'alcool absolu.

Le *tétrathionate de strontiane*, $S^4O^5,SrO+HO$, s'obtient de la même manière ; cependant il est plus soluble dans l'eau alcalisée. Par l'évaporation lente, il cristallise en prismes minces, mais en même temps, il se décompose partiellement en sulfate de strontiane, en soufre et en acides sulfureux.

Le *tétrathionate de plomb* $S^4O^5,PbO+HO$ se précipite en lamelles brillantes quand on verse de l'alcool dans un mélange d'acide tétrathionique et d'acétate de plomb.

La dissolution se décompose par l'évaporation spontanée.

Le *tétrathionate de nickel* constitue une masse cristalline très-déliquescente, et se forme quand on décompose du sulfate de nickel par du tétrathionate de plomb ; sa dissolution se concentre dans le vide sans se décomposer.

Il en est de même du *tétrathionate de cadmium.*

Le tétrathionate de cuivre ne peut être obtenu qu'en dissolution.

Acide pentathionique.

Cet acide, découvert par M. Wackenroder, dans les produits de la réaction de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré, fut préparé par M. Kessler par le procédé prescrit par M. Wackenroder, avec cette différence, que M. Kessler ajouta successivement de l'acide sulfureux ou de l'hydrogène sulfuré à mesure que la dissolution était saturée d'hydrogène sulfuré ou d'acide sulfureux, et il continua ainsi jusqu'à ce que le soufre, qui s'est séparé, eût formé une couche épaisse sur le fond du vase.

La liqueur surnageante fut ensuite débarrassée de l'acide sulfurique à l'aide d'un peu de carbonate de baryte, puis évaporée à chaud d'abord, ensuite dans le vide, jusqu'à la densité de 1,6.

M. Kessler prouve ensuite que M. Persoz s'est trompé en prenant pour de l'acide hyposulfureux le produit de la décomposition de l'hyposulfite de plomb par l'hydrogène sulfuré, c'est de l'acide pentathionique qui se forme dans cette circonstance, acide dont les

réactions suffisent déjà pour le différencier de l'acide hyposulfureux.

M. Kessler a observé, comme M. Ludwig, que les pentathionates alcalins se transforment aisément en tétrapentathionates, et qu'un excès d'acide retarde cette transformation.

Généralités sur les acides polythioniques.

Ces acides n'ont été examinés qu'isolément jusqu'à ce jour ; si donc nous répétons certaines réactions déjà relatées dans les précédents Annuaires, ce n'est que pour faciliter le coup d'œil, et pour favoriser une généralisation qu'une étude attentive permet de faire dès aujourd'hui.

Chacun des trois acides polythioniques possède des caractères qu'il maintient, même quand il est mélangé avec l'un ou l'autre de ces acides ; on aurait donc tort de croire qu'en mélangeant de l'acide trithionique avec de l'acide pentathionique on obtient de l'acide tétrathionique.

Une dissolution de trithionate de potasse se décompose, à l'ébullition, en soufre, acide sulfureux et sulfate de potasse ; une addition d'acide hydrochlorique hâte cette décomposition; il ne se dégage de l'hydrogène sulfuré dans aucun de ces deux cas ; mais quand on verse de l'acide chlorhydrique concentré sur du trithionate sec, il s'en dégage suffisamment pour noircir le papier d'acétate de plomb.

Les dissolutions de tétrathionate de potasse, et même l'acide tétrathionique dissous dans l'eau, résistent à l'ébullition ; mais une addition, à chaud, d'acide chlorhydrique suffit pour produire un dégagement d'hydrogène sulfuré.

L'acide pentathionique moyennement concentré produit, à l'ébullition, une légère odeur de soufre, et dégage de l'hydrogène sulfuré quand on ajoute de l'acide chlorhydrique.

Les deux derniers acides ne dégagent de l'acide sulfureux que quand ils sont trop concentrés, ou quand on leur enlève de l'eau par une addition d'acide sulfurique.

Le trithionate et le tétrathionate de potasse secs supportent une température de 125° sans se décomposer ; à 130° ils perdent du soufre et de l'acide sulfureux.

Quand on fait bouillir les acides polythioniques ou leurs sels avec de la potasse caustique, on observe ce qui suit : l'acide trithionique se transforme en hyposulfite et en sulfate, et par conséquent il ne

précipite pas en noir par l'acétate de plomb, ainsi que le font les deux autres acides par suite du sulfure de potassium qu'ils ont produit.

Chauffé avec un excès de sulfate de cuivre, l'acide trithionique se décompose avec dépôt de sulfure de cuivre. Dans la même circonstance, les deux autres acides ne se décomposent qu'à la suite d'une ébullition prolongée.

Le nitrate de protoxyde de mercure précipite l'acide trithionique en noir; avec les deux autres acides, il forme des précipités jaunes qui ne noircissent que lentement à l'ébullition; si l'un de ces deux derniers acides renferme de l'acide trithionique, le précipité devient gris.

Le bichlorure de mercure précipite l'acide trithionique en blanc, les deux autres en jaune; ces précipités ne sont autre chose que des chlorosulfates de mercure, qui renferment un peu de soufre quand ils ont été obtenus au moyen de l'acide tétrathionique ou pentathionique.

Le cyanure de mercure précipite les trois acides en jaune; ces précipités noircissent immédiatement quand on chauffe, ou au bout de quelques jours quand on les laisse au froid. Il faut ajouter que les tétrathionates *neutres* ne forment de précipité qu'après un intervalle de quelques jours.

Le nitrate d'argent précipite l'acide trithionique immédiatement en blanc, le précipité noircit aussitôt; les deux autres acides produisent un précipité jaune qui noircit également très-vite.

En ajoutant à de l'acide pentathionique un excès d'ammoniaque, puis du nitrate d'argent ammoniacal, il se produit une coloration brune qui fonce de plus en plus, et qui finit par déposer du sulfure d'argent; cette même liqueur ammoniacale d'acide pentathionique précipite en noir avec le cyanure de mercure. Ces deux réactions sont assez sensibles pour constater de petites quantités d'acide pentathionique en présence de beaucoup d'acide trithionique.

M. Kessler termine son mémoire par les analyses des acides polythioniques, et par le dosage de leur oxygène.

Hyposulfites.

On connaît quatre combinaisons différentes d'hyposulfite de potasse avec l'eau, mais on n'a pas encore obtenu les combinaisons

anhydres. Les premières sont $3(S^2O^2,KO)+HO$ (Rammelsberg), $S^2O^2,KO+HO$ cristallisé en prismes, et $2S^2O^2,KO+3HO$, constituant de gros cristaux dont la forme primitive est un octaèdre rhomboïdal. M. Dœpping, qui fait connaître ces deux hyposulfites, ne dit pas dans quelles circonstances ils se forment; M. Plessy enfin a obtenu la combinaison $S^2O^2,KO+2HO$ en faisant bouillir du sulfate de potasse avec du soufre.

M. Kessler s'est assuré que ces quatre combinaisons se réduisent à trois, et que le sel de M. Plessy se confond avec celui que M. Dœpping formule par $2S^2O^2,KO+3HO$; M. Kessler prouve que ces deux sels doivent avoir la formule $3S^2O^2,KO+5HO$.

Il n'a pu reproduire la combinaison $S^2O^2,KO+HO$.

Combinaisons d'hyposulfite de potasse et de cyanure de mercure, $S^2O^2,KO+C^2AzHg$. Le cyanure de mercure diffère, comme on sait, des autres sels mercuriques en ce qu'il ne précipite pas l'hyposulfite de potasse. En mélangeant ces deux sels, on obtient un liquide fortement alcalin qui, par l'évaporation lente, ou, sous l'influence de l'alcool, laisse déposer un mélange de petites lamelles et de grains qui ne se laissent pas séparer.

Une seule fois il arriva à l'auteur d'obtenir une combinaison double, et ceci, en évaporant sous le vide une dissolution qui avait déjà laissé déposer, sous l'influence de l'alcool, une portion du mélange dont nous venons de parler.

Cette combinaison cristallise en gros prismes à quatre pans. Essuyés simplement avec du papier joseph, ces cristaux jaunissent au bout de quelques jours, deviennent opaques, et dégagent une odeur d'acide cyanhydrique. Séchés sur l'acide sulfurique, ils perdent 2 pour cent d'eau, et deviennent opaques sans se décomposer davantage.

Chauffé dans un petit tube, ce sel ainsi séché, fond, dégage de l'acide sulfureux, du cyanogène, du mercure et du sulfure de mercure, et abandonne un mélange de sulfure de potassium et de sulfate de potasse.

Hyposulfite de strontiane, $S^2O^2,SrO+HO$. Ce sel s'obtient quand on mélange les dissolutions chaudes et concentrées d'équivalents égaux de nitrate de strontiane et d'hyposulfite de soude; l'hyposulfite de strontiane cristallise par le refroidissement.

En cet état, ce sel conserve, ainsi que l'a fait voir M. Rammelsberg, les 5 équivalents d'eau dont il abandonne 4 par la chaleur; le cinquième ne se dégage pas encore à 180°.

Si on évapore la dissolution à 50°, on obtient de petits prismes qui constituent l'hyposulfite de strontiane à 1 équivalent d'eau.

Le procédé qui consiste à faire arriver un courant d'acide sulfureux dans une dissolution de sulfure de strontiane, ne vaut pas celui que nous venons de décrire, à cause de la grande quantité de sulfite de strontiane qui se forme en même temps.

L'*hyposulfite de chaux* se prépare d'une manière semblable à celle de l'hyposulfite de strontiane; seulement, on peut remplacer le de chaux nitrate par le chlorure de calcium. Les premières cristallisations sont presque exclusivement du chlorure de sodium. L'hyposulfite de chaux ne cristallise qu'après concentration.

Hyposulfite de magnésie et de potasse. En mélangeant les dissolutions chaudes d'hyposulfite de potasse et de sulfate de magnésie i on obtient, par le refroidissement, un dépôt de sulfate double ; les eaux mères fournissent, à la longue, une seconde cristallisation qui constitue, cette fois, un hyposulfite double.

Hyposulfite de magnésie et d'ammoniaque, $S^2O^2,MgO + S^2O^2,AzH^4O + 6HO$. Si l'on verse une dissolution d'hyposulfite de strontiane dans une dissolution de sulfate double de magnésie et d'ammoniaque, on obtient une dissolution qui, concentrée convenablement et refroidie à 0°, dépose des cristaux très-déliquescents.

28. — Décomposition de l'acide sulfurique par l'hydrogène sulfuré; par M. Stein (*Archiv der Pharmacie*, t. CIV, p. 321).

En versant de l'acide sulfurique anglais sur du sulfure de fer contenu dans l'eau, M. Stein observa un dépôt de soufre et un dégagement d'acide sulfureux.

Cette observation, qui ne prouve pas précisément que l'acide sulfurique a été décomposé par l'hydrogène sulfuré produit, a conduit l'auteur à une autre expérience qui paraît mettre cette décomposition hors de doute.

Il a en effet remarqué que l'hydrogène sulfuré décomposait l'acide sulfurique anglais quand on fait passer un courant de gaz dans cet acide.

Quand l'acide était étendu de 4 parties d'eau, on ne put voir de décomposition qu'en chauffant à 100°, et alors encore la réaction n'était que très-faible.

Dans ce dernier cas il ne s'est pas dégagé d'acide sulfureux.

Du reste l'auteur ne dit pas s'il s'est assuré que l'acide sulfurique employé ne renfermait pas d'acide sulfureux ou d'autres corps qui, comme l'acide nitreux, peuvent mettre à nu le soufre de l'hydrogène sulfuré en s'emparant de l'hydrogène de ce gaz.

29. — Préparation de l'acide sulfurique sec et fumant; par M. Prelier (*Archiv der Pharmacie*, t. CIV, p. 322).

On prépare d'abord des sulfates acides; pour cela on introduit dans des cornues en grès 100 parties de sulfate de soude, par exemple avec 2 parties de sulfate de potasse et 2 parties de sulfate de chaux, et on ajoute de l'acide sulfurique ordinaire. On chauffe modérément jusqu'à ce que l'acide sulfurique aqueux ait passé à la distillation; on active ensuite la chaleur, et quand les gouttes d'acide qui passent, produisent le bruit du fer rouge en tombant dans l'eau, on adapte un récipient sec quand on veut obtenir de l'acide anhydre; si au contraire on veut produire de l'acide fumant, on introduit dans le récipient de l'acide sulfurique à 60°.

30. — Sur la combinaison de l'acide sulfureux avec l'eau; par M. Is. Pierre (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIII, p. 416). — **Même sujet,** par M. Doepping (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIV, p. 255).

M. de La Rive a reconnu le premier que l'acide sulfureux formait avec l'eau une combinaison cristalline. Il obtenait de petites lamelles blanches et minces de cet hydrate, en dirigeant un courant de gaz sulfureux humide, à travers des tubes fortement refroidis. Il assignait à ces cristaux, comme combinaison probable, la formule $SO^2,14HO$. M. Isidore Pierre n'a pu arriver à un composé bien défini en suivant le procédé de M. de La Rive; mais il conseille de refroidir graduellement une dissolution très-concentrée d'acide sulfureux jusqu'à une température voisine de — 6°, et de la maintenir pendant longtemps à ce degré, tout en continuant le courant de gaz sulfureux. Il se dépose par le repos du liquide, ainsi refroidi, des cristaux assez abondants, transparents, accolés les uns aux autres, rappelant assez, par leur aspect, le nitrate de potasse. La forme de ces cristaux paraît se rapporter au prisme rhomboïdal oblique.

Ces cristaux sont beaucoup plus denses que l'eau; ils s'y dissolvent assez facilement, et la dissolution ne précipite pas le chlorure de barium.

L'eau à + 10° en dissout environ la moitié de son poids. Les cristaux bien égouttés se conservent assez longtemps au contact de l'air, et absorbent alors l'oxygène moins vivement qu'une dissolution aqueuse d'acide sulfureux. Ils se conservent très-bien jusqu'à + 4°; ils fondent un peu au-dessus de ce degré.

Il suffit d'une chaleur de + 20° à + 25°, pour qu'ils fondent et se décomposent avec un bruissement prononcé.

Ils sont beaucoup moins solubles dans l'alcool que dans l'eau.

Leur formule est $SO^2,9HO$.

M. Is. Pierre pense qu'il n'existe pas d'hydrate avec une plus forte proportion d'eau.

Il a reconnu en outre que l'acide sulfureux anhydre ne dissout pas d'eau en quantité notable sous la pression ordinaire et à — 10° ou — 12°. Si l'acide sulfureux anhydre est agité avec de l'eau, dans un tube scellé à la lampe, à une température de + 10° à + 12°, il dissout seulement quelques millièmes d'eau, environ 0, 005.

Malgré le soin minutieux que M. Is. Pierre a apporté dans son examen, il paraît avoir laissé échapper un hydrate que M. Dœpping représente par SO^2,HO.

Ce chimiste l'obtient en faisant arriver aussi de l'acide sulfureux dans de l'eau refroidie à 0°; il se sépare, au bout de quelque temps, une grande quantité d'un corps cristallisé, qui, à quelques degrés au-dessus de 0°, se fond de nouveau dans l'eau mère. Si on refroidit ce liquide un peu au-dessous de 0° on obtient de nouveaux cristaux qui consistent en cubes agglomérés.

A — 3° ces cristaux peuvent être séparés des eaux mères; on peut les sécher dans du papier et les conserver dans un drap sec. Entre — 1° et — 2°,6, ils commencent à s'humecter et fondent ensuite en dégageant de l'acide sulfureux. Placés sur l'acide sulfurique à — 5°, ils se décomposent en cédant toute leur eau à l'acide sulfurique.

M. Dœpping signale encore un autre hydrate, en exposant les eaux mères de l'hydrate précédent à une température de — 6° à — 7°.

31. — Des combinaisons de l'acide sulfurique avec l'eau ; par M. A. Bineau (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIV, p. 337).

L'auteur s'attache surtout à l'acide sulfurique monohydraté, mais il ne donne aucune indication bien neuve ni bien importante sur

ce sujet. Il remarque, comme l'a déjà fait M. Gay-Lussac, que la distillation ne donne pas de l'acide sulfurique monohydraté, et il évalue à 1 pour 100, en sus de la formule SO^3,HO, la quantité d'eau que l'acide retient opiniâtrément.

M. Bineau a construit aussi plusieurs tableaux que nous ne pouvons reproduire ici, et dans lesquels il met les densités en regard de la proportion d'eau et d'acide monohydraté. Nous engageons le lecteur à y recourir.

32. — Sur la densité du sélénium; par M. le comte SCHAFFGOTSCH (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 308).

Refroidi brusquement, le sélénium en fusion se prend en masse vitreuse d'une cassure conchoïde; refroidi lentement, il devient grenu et acquiert une cassure inégale. Ces propriétés, depuis longtemps connues, ont fait penser à l'auteur qu'elles pourraient bien se traduire dans les densités du sélénium déterminées dans ces deux états.

Les densités furent prises dans l'alcool, l'expérience ayant appris à M. Schaffgotsch que l'eau ne mouillait qu'imparfaitement le sélénium pulvérisé, et que le vide de la machine pneumatique était insuffisant pour enlever tout l'air interposé.

On a ainsi trouvé les densités :

Pour le sélénium vitreux une moyenne de	4,282
Pour le sélénium grenu	4,801

à une température de 20°.

Le sélénium grenu fut préparé en faisant fondre 8 à 12 grammes de ce métalloïde dans un bain de sable à 250° C. Au bout d'une heure de fusion, on laissa refroidir lentement. Dans les premières heures, le refroidissement était d'un demi-degré centigrade par minute. Cette espèce de sélénium donne sur la porcelaine une raie moins rouge que le précédent.

Quand on réduit l'acide sélénieux par l'acide sulfureux, on obtient une poudre rouge de sang qui devient noirâtre pour peu qu'on chauffe.

A 20° C.	la densité	du sélénium	rouge	a été	trouvée	égale à 4,259
id.	id.	id.	noirâtre	id.	id.	à 4,264

La densité du premier correspond donc à celle du sélénium vitreux; la densité du précipité noirâtre, à celle du sélénium grenu.

33. — Présence du sélénium dans l'iodure de potassium du commerce; par M. de Trez (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. IV, p. 201).

L'auteur pense avoir reconnu la présence du séléniate de potasse dans l'iodure de potassium du commerce. C'est un fait qu'il importerait de constater de nouveau, et qui conduirait sans doute à découvrir le sélénium dans les eaux de la mer ou dans les plantes marines, car on ne peut pas croire que ce soit le résultat de la fraude.

34. — Analyse du chloride liquide de sélénium; par M. Sacc (*Annales de Physique et de Chimie*, t. XXIII, p. 124).

L'auteur a préparé ce chloride en dirigeant un courant de chlore sec à travers un long tube de verre rempli de fragments de sélénium pur et fondu. L'union du chlore et du sélénium a volatilisé les chlorides, qui se condensent ensuite en grosses gouttes huileuses.

C'est un liquide peu fluide, d'un rouge orangé très-foncé, excessivement volatil et d'une odeur piquante qui rappelle celle de l'acide hydrofluorique. Jeté dans l'eau froide, il se recouvre d'efflorescences rouges, sous lesquelles il conserve sa fluidité pendant des jours entiers. Dans l'eau bouillante il paraît se solidifier sur-le-champ en passant tout entier à l'état de sélénium, d'acide hydrochlorique et d'acide sélénieux; mais le sélénium déposé n'est pas pur, et retient du chloride de sélénium, ainsi qu'une partie des acides qui ont pris naissance en même temps que lui.

La formule de ce composé est $ClSe^2$.

Sa décomposition en présence de l'eau peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$2ClSe^2 + 2HO = SeO^2 + 2ClH + 3Se.$$

Mais la quantité de sélénium qui se précipite au contact de l'eau bouillante est bien moindre que celle qu'indique l'équation précédente ; il est probable qu'il se fait là quelques acides du sélénium correspondants aux acides polythioniques.

35. — Sur une nouvelle modification du phosphore; par M. A. Schroetter (*Annales de Physique et de Chimie,* t. XXIV, p. 406).

Il y a quelques années, Berzelius exécutait sur les composés du soufre et du phosphore un admirable travail. Ce n'était pas seulement une de ces recherches où l'on retrouve l'autorité d'une expérience consommée; c'était une conception neuve, hardie, assise sur des faits d'une extrême délicatesse, et dont le maniement seul était hérissé de difficultés. Admirable couronnement d'une existence si magnifiquement et si pleinement scientifique!

Berzelius affirmait, à la suite de cette étude des sulfures de phosphore, qu'il y a dans le phosphore différents états moléculaires, qui se maintiennent intacts, au sein même de la combinaison. C'était donner une bien grande valeur aux modifications observées jusqu'ici dans le phosphore à l'état de liberté. Mais voici que M. Schrœtter, dans un très-remarquable mémoire, vient de découvrir ces états profondément distincts du phosphore pur; il observe chaque propriété, chaque réaction, et note, pour ainsi dire, à chaque pas, des différences radicales.

On sait depuis longtemps que le phosphore exposé à la lumière se colore en rouge; mais l'oxyde de phosphore est rouge, et bien qu'on ait parlé de cette coloration rouge dans le vide, dans l'hydrogène, dans l'acide carbonique et dans l'azote, ne pouvait-on pas croire que le vide était incomplet, et que les gaz, mal desséchés, fournissaient de l'oxygène au phosphore. Telle était l'opinion de M. Gmelin, et bien qu'elle fût controversée, il n'y avait cependant, sur ce point, aucune démonstration certaine.

M. Schrœtter a d'abord répété, avec tout le soin désirable, l'exposition du phosphore à la lumière, dans l'acide carbonique, l'hydrogène et l'azote bien desséchés. Il se colore en rouge, avec d'autant plus d'intensité que la lumière est plus vive. Ce n'est pas toute la masse qui rougit, mais il se détache des particules rouges à un état assez divisé.

Du reste la chaleur remplace très-bien la lumière, et si on maintient le phosphore à 226°, à l'abri de toute source d'oxygène, il devient d'un rouge carmin, s'épaissit peu à peu, se fonce en couleur, et devient finalement tout à fait opaque. Il se sépare très-distinctement une poussière rouge qui gagne le fond du vase; et si l'on

applique sans interruption une chaleur de 240° à 250°, pendant 48 ou 60 heures, il se fait au fond du vase une couche solide plus ou moins épaisse de phosphore rouge amorphe. La couche supérieure contient encore beaucoup de phosphore ordinaire, mais très-fortement chargée de phosphore rouge. Si l'on introduit dans la cornue refroidie, de l'eau à 50° ou 60°, cette couche supérieure entre en fusion et l'on peut la mouler en baguettes d'un rouge de corail. Ces baguettes sont dures, tenaces et susceptibles de s'enflammer spontanément lorsqu'on les brise, la température fût-elle à 0°.

La transformation rouge par la chaleur ne peut être fixée qu'approximativement, car par une action plus prolongée, on peut abaisser un peu la chaleur et faire rougir le phosphore à 215°. Cependant si l'on abaisse le point d'ébullition du phosphore en diminuant la pression qu'il supporte, on n'arrive plus à la modification rouge.

M. Schrœtter a complété sa démonstration en faisant repasser le phosphore rouge à l'état de phosphore blanc. Il suffit pour cela de le chauffer fortement et de le distiller. L'on peut de la sorte, dans un tube de verre scellé à la lampe et portant plusieurs renflements, faire passer, à plusieurs reprises, le phosphore de l'un à l'autre état.

Du phosphore qui a été plusieurs fois distillé d'une boule à l'autre reste ordinairement liquide pendant très-longtemps. M. Schrœtter a conservé ainsi du phosphore liquide, pendant 36 jours, à une température qui est souvent descendue dans l'intervalle jusqu'à — 5°. La solidification ne s'est produite que sous l'influence de la lumière diffuse en même temps que la coloration rouge commençait à se manifester.

La distillation permet d'isoler en partie le phosphore rouge qui est moins volatil que le phosphore blanc. Mais le résidu est sous forme de croûtes rouges qui adhèrent au verre et sont fort difficiles à détacher. Il faut ajouter que le point d'ébullition du phosphore modifié est très-voisin de la température qui détermine le retour du produit à l'état de phosphore ordinaire. Il est préférable de recourir à l'emploi du sulfure de carbone, qui dissout très-bien le phosphore ordinaire et ne dissout pas le phosphore rouge. On arrose le phosphore devenu rouge, avec du sulfure de carbone; la partie amorphe reste sous forme de poudre rouge, à moins qu'on ait par trop élevé ou prolongé l'action de la température. Dans le

cas opposé, au lieu d'une matière pulvérulente, on obtient des morceaux cassants qu'il faut préalablement pulvériser sous l'eau avant de les traiter par le sulfure de carbone. On sépare le phosphore amorphe par le filtre, en ayant soin de maintenir celui-ci constamment plein de la dissolution; car tant qu'il reste du phosphore en dissolution, on s'exposerait à ce que le produit divisé, abandonné à la surface du papier par l'évaporation, prît feu à l'air. On évite cet inconvénient en lavant sans interruption, avec du sulfure de carbone, jusqu'à ce que la liqueur filtrée, concentrée dans une capsule de platine, n'abandonne plus de dépôt de phosphore.

Pour purifier complétement le phosphore amorphe, on le fait bouillir avec une dissolution de potasse à 1,3 de densité; on le lave ensuite à l'eau, puis avec de l'eau aiguisée d'acide nitrique, enfin de nouveau à l'eau pure. A la rigueur on peut se dispenser du lavage à la potasse en prolongeant le lavage au sulfure de carbone, puis en se débarrassant de ce liquide par une évaporation dans un courant d'acide carbonique.

Le phosphore amorphe ainsi obtenu se présente, quand il a été complétement desséché, sous la forme d'une poudre ténue sans structure cristalline, dont la couleur peut varier du rouge écarlate au rouge carmin foncé, et peut même passer au brun noirâtre, comme on le verra plus bas.

Lorsqu'on chauffe cette poudre rouge sous un liquide, sa couleur se fonce; néanmoins les traces qu'elle laisse sur le papier sont d'un brun rouge. En prolongeant l'action de la température, la couleur passe au violet foncé à 10°. La densité du phosphore amorphe a été trouvée de 1,964.

Le phosphore amorphe se conserve à l'air sans aucune altération. Il est insoluble dans le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther, l'huile de naphte et le protochlorure de phosphore; l'essence de térébenthine, et en général tous les liquides qui ont un point d'ébullition élevé, en dissolvent une petite quantité à chaud.

Lorsqu'on chauffe le phosphore amorphe dans un tube au bain d'huile, dans une atmosphère d'acide carbonique, son retour à l'état ordinaire commence à 260° centigrades. Lorsqu'on introduit de l'air atmosphérique dans l'appareil chauffé, la combustion commence à la température où le phosphore reprend son état primitif. Il est remarquable que la combustion commençant à 260°, lorsqu'on fait pénétrer de l'oxygène, il faille pousser la température jusqu'à 300°

pour obtenir une combustion complète, attendu que l'acide phosphorique formé garantit une partie du phosphore de l'action de l'oxygène. Le phosphore amorphe ne répand aucune lueur dans l'obscurité à la température ordinaire; mais lorsqu'on le chauffe à une température voisine de celle de sa combustion, il commence à répandre une faible lueur : il perd cette propriété par le refroidissement.

Le phosphore amorphe ne se combine pas avec le soufre à la température de sa fusion, c'est-à-dire à 112°; il y reste indissous, mais il se combine au soufre visqueux à la température d'environ 230°, sans phénomène bien apparent. Le soufre redevient jaune par le refroidissement et contient une petite quantité de phosphore.

Le chlore agit sur le phosphore amorphe à la température ordinaire, et fournit d'abord du protochlorure, puis du perchlorure de phosphore : l'action a lieu avec dégagement de chaleur, mais sans *production de lumière*, on n'obtient pas de résidu, et il ne se forme pas trace d'autres produits : le verre n'est nullement attaqué.

Il n'y a apparition de lumière que lorsqu'on fait réagir le chlore à chaud, mais alors la température s'élève assez pour opérer la transformation du phosphore. Si l'on cesse de chauffer, l'action a lieu sans lumière.

Mêlé avec le chlorate de potasse, le phosphore amorphe détone avec force lorsqu'on broie la matière dans une capsule émaillée; il y a production de lumière. Lorsqu'on chauffe simplement le mélange, la détonation est moins vive; elle a lieu à la température de fusion du sel.

Lorsqu'on verse de l'acide sulfurique dans de l'eau recouvrant un mélange de phosphore amorphe et de chlorate de potasse, le phosphore s'attaque, mais sans production de lumière.

L'iode n'agit pas à la température ordinaire sur le phosphore amorphe : si on les chauffe dans un gaz inerte après les avoir mélangés, il y a fusion de la masse, et la combinaison s'opère sans dégagement de lumière ; il se fait un periodure jaune orangé et un iodure moins volatil cristallisé rouge écarlate.

Ces combinaisons paraissent ne se former directement qu'avec le phosphore amorphe. Le potassium et le sodium se comportent à l'égard du phosphore opaque comme avec le phosphore ordinaire ; seulement la réaction exige une température plus élevée.

Une dissolution de potasse dissout le phosphore amorphe ; à l'ébul-

lition, il se dégage du phosphure d'hydrogène gazeux non inflammable spontanément : l'action est d'autant plus rapide que la dissolution est plus concentrée. On remarque, dans ce cas, que le phosphore amorphe divisé éprouve, avant de disparaître, une modification marquée dans sa couleur; il passe en effet au brun assez foncé pour paraître presque noir. Ce changement se manifeste au contact d'une lessive concentrée déjà à la température ordinaire, mais seulement au bout de 24 heures. Lorsque la lessive est étendue, il est nécessaire de prolonger l'ébullition : moins le phosphore est divisé et plus ce changement de couleur est difficile à obtenir. Lorsqu'on mêle le phosphore amorphe presque noir ainsi obtenu avec du phosphore ordinaire fondu, on peut obtenir des baguettes de phosphore presque noires qui ressemblent au phosphore noir obtenu par M. Thénard, en refroidissant brusquement du phosphore chauffé pendant longtemps.

L'acide chromique dissous et concentré n'agit pas sur le phosphore amorphe, même en faisant bouillir. Mais si on broie ensemble, dans un mortier, de l'acide chromique et du phosphore amorphe, l'oxydation a lieu avec inflammation, mais sans explosion. Si, au contraire, on chauffe le mélange à la température de la transformation du phosphore amorphe, la réaction est des plus violentes.

Le bichromate de potasse sec, broyé avec le phosphore amorphe, donne lieu à une combustion sans explosion, tandis qu'elle a lieu quand on chauffe. Le phosphore amorphe n'est pas attaqué par la dissolution bouillante de bichromate de potasse, même après addition d'un peu d'acide sulfurique. En chauffant ce liquide avec un mélange des deux phosphores, il y a réduction de l'acide chromique, et l'on obtient le phosphore rouge non attaqué à l'état de poudre très-divisée; une très-petite quantité de phosphore amorphe seulement se trouve attaquée, et l'on peut obtenir le phosphore rouge à raison de la facilité avec laquelle, dans ce cas, il entre en suspension dans la liqueur : il peut être, à cet état, lavé avec facilité.

Le peroxyde de manganèse, broyé avec le phosphore amorphe, ne s'allume pas; en chauffant, il y a combustion avec lumière, mais sans explosion.

L'oxyde de plomb, extrait de son hydrate par une légère élévation de température, brûle le phosphore, avec une faible décrépitation, lorsqu'on broie le mélange ou lorsqu'on le chauffe. La

combustion est moins vive quand on emploie la litharge; avec le minium la combustion a lieu faiblement, soit par le frottement, soit par la chaleur.

L'oxyde puce de plomb, broyé avec le phosphore amorphe, l'oxyde avec production de flamme et avec une légère détonation; si l'on chauffe, il se produit une explosion violente.

L'oxyde d'argent brûle le phosphore lorsqu'on le chauffe, sans qu'il y ait explosion.

L'oxyde de cuivre n'agit pas sur la matière lorsqu'on se contente de broyer le mélange; à chaud, il y a combustion, mais sans détonation.

L'oxyde de mercure détermine la combustion sans bruit, et partiellement, au contact des parties frottées; si l'on chauffe, il y a combustion, mais pas de détonation.

On peut broyer le phosphore amorphe avec du sucre, ou avec des substances organiques analogues, sans lui faire éprouver d'altération bien appréciable; circonstance qu'il peut être bon de connaître au point de vue pharmaceutique.

Le phosphore amorphe ne précipite aucun métal de sa dissolution.

36. — Sur l'odeur du phosphore; par M. Schoenbein (*Annalen der Chemie und Physik*, t. LXXV, p. 377).

La chimie et la physiologie ne savent encore que bien peu de chose sur les phénomènes des odeurs et des saveurs. On ignore si la substance doit être toujours à l'état gazeux pour impressionner la membrane olfactive, s'il faut absolument qu'elle soit à l'état liquide pour agir sur l'organe du goût; et, comme il y a des corps gazeux sans odeur, des corps liquides sans saveur, il est clair que l'odeur ou la saveur d'une substance ne dépend pas exclusivement de l'état moléculaire de celle-ci.

On admet que l'oxygène, inodore par lui-même, est indispensable à la perception des odeurs; on pense donc, non sans quelque raison, que la production de l'odeur est liée à un phénomène d'oxydation; qu'ainsi l'odeur d'ail de la vapeur d'arsenic est due à un composé oxydé de ce corps et qu'il en est de même de l'odeur du phosphore; et cette supposition n'est infirmée en rien par les expériences de M. Schoenbein.

Cet expérimentateur a en effet constaté qu'introduite dans les narines, la vapeur de phosphore est complétement inodore quand elle

est privée d'oxygène. Pour réaliser cette condition, M. Schoenbein fait séjourner du phosphore dans de l'hydrogène ou de l'azote privés d'oxygène, et il ajoute un peu de gaz oléfiant; ce mélange gazeux est complétement dénué d'odeur de phosphore. Il en est de même du phosphore vaporisé dans de l'alcool ou de l'éther.

M. Schoenbein ajoute que, placé dans de l'oxygène pur, le phosphore ne développe pas d'odeur à la température ordinaire, et que ce phénomène ne se produit que sous l'influence de la chaleur. On sait, d'après les expériences de M. Thénard, que le phosphore ne s'oxyde, à la température ordinaire, dans l'oxygène pur, que quand ce gaz est étendu ou dilaté.

Il est donc clair que l'odeur du phosphore est subordonnée à l'oxydation de ce métalloïde, et, par conséquent, nous pouvons passer sous silence la dissertation de l'auteur sur l'intervention de l'ozone dans cette circonstance.

37. — Sur le protoxyde d'azote liquide; par M. Dumas (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 463).

L'auteur s'est servi de la pompe de M. Natterer, à laquelle il a fait exécuter quelques changements par M. Bianchi.

Le gaz avant d'arriver dans la pompe doit être absolument sec; il est préparé comme toujours au moyen du nitrate d'ammoniaque et contenu dans des réservoirs en toile perméable où il est repris par la pompe. 1 kilogramme de nitrate d'ammoniaque suffit.

Une fois comprimé, le gaz liquide peut se conserver pendant un ou deux jours au moins dans le réservoir. Cependant, la soupape en souffre un peu.

Lorsqu'on ouvre le robinet du réservoir, le gaz s'échappe, se congèle en partie d'abord, puis coule liquide.

La partie solide ressemble à de la neige en masse; elle fond sur la main et s'y évapore brusquement en laissant la place vivement brûlée.

La partie liquide, de beaucoup la plus abondante et dont il est facile d'obtenir du même jet 40 ou 50 grammes, étant reçue dans un verre, s'y conserve pendant une demi-heure, ou même davantage, à l'air libre.

Pour l'observer plus aisément, on la reçoit dans des tubes ouverts, maintenus dans des vases au fond desquels se trouve de la ponce humectée d'acide sulfurique. Ils conservent ainsi toute leur transparence pendant longtemps.

Le protoxyde d'azote est liquide, incolore, très-mobile et d'une transparence parfaite.

Chaque gouttelette qui tombe sur la peau y produit une brûlure vive.

Le gaz qui s'en dégage sans cesse, pendant une lente ébullition, possède toutes les propriétés du protoxyde d'azote.

Les métaux, en tombant dans ce liquide, produisent le bruit d'un fer rouge plongé dans l'eau.

Le mercure y détermine le même bruissement, se gèle tout à coup et donne naisssance à une masse dure, cassante, blanche comme l'argent dont elle offre tout l'aspect.

Le potassium surnage ce liquide et s'y conserve sans altération.

Le charbon, le soufre, le phosphore, l'iode sont dans le même cas.

Le charbon enflammé nage à la surface du liquide et brûle souvent jusqu'à disparition complète, toujours avec un vif éclat.

L'acide sulfurique ordinaire, l'acide nitrique concentré s'y congèlent sur-le-champ.

L'éther, l'alcool, s'y mêlent sans se congeler.

L'eau se congèle tout à coup, mais elle détermine une évaporation si brusque d'une portion de la liqueur, qu'elle cause tout d'un coup une véritable explosion qui serait dangereuse si l'on versait à la fois quelques grammes d'eau seulement dans le liquide.

38. — Mémoire sur l'eau régale; par M. Gay-Lussac (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIII, p. 203).

M. Baudrimont a repris, il y a trois ans, l'étude de l'eau régale; il y a reconnu la formation d'un liquide particulier auquel il assigne pour formule : AzO^3Cl^2. M. Millon qui a examiné ce composé nouveau (*Comptes rendus*, t. XXI, p. 37; et *Annuaire de Chimie*, 1846, p. 72, et 1847, p. 24), a nié l'exactitude de la formule de M. Baudrimont et prouvé que les réactions y indiquent l'existence d'un mélange ou d'une combinaison qui ne correspond pas à l'acide nitrique, mais à l'acide hyponitrique. M. Gay-Lussac arrive à la même conclusion. Dans son mémoire, il rappelle d'abord toutes les opinions émises au sujet de l'eau régale, en omettant toutefois celle qui se confond avec la sienne et qui lui est antérieure de deux ans. Sans doute l'illustre chimiste peut se dispenser de toute autorité pour appuyer les résultats qu'il publie ; mais du moment où il s'engageait dans un exposé historique, il ne pouvait se dispenser d'exactitude et de justice.

M. Gay-Lussac opère comme M. Baudrimont; il fait l'eau régale avec 1 volume d'acide nitrique et 3 volumes d'acide hydrochlorique, ou même en proportions variées des deux acides. Il soumet le mélange à une température de 90° à 100° dans un bain-marie, et le produit gazeux de la réaction, après avoir traversé un petit flacon intermédiaire où il se dépose quelques gouttes de liquide, puis un tube rempli de fragments de chlorure de calcium, se condense en partie dans un mélange frigorifique de glace et de sel.

Le liquide examiné par M. Baudrimont et que M. Gay-Lussac nomme *acide hypochloronitrique* bout à — 7° environ; sa vapeur, qui est jaune, se confond avec celle du chlore.

On remarque d'abord que sa formation est accompagnée d'un dégagement de chlore, ce qui ne se concevrait pas avec la formule AzO^3Cl^2, et s'explique très-bien au contraire avec celle-ci : AzO^2Cl^2 :

$$AzO^5,HO + 3ClH = AzO^2Cl^2 + 4HO + Cl.$$

On peut constater cette dernière composition en condensant le liquide dans des ampoules que l'on ferme à la lampe; on pèse l'ampoule scellée, on la refroidit afin de diminuer la tension du liquide qu'elle contient, on en casse ensuite la pointe au-dessous d'une cloche remplie d'eau distillée. En pesant l'ampoule sèche, on a la quantité de liquide employée, et le nitrate d'argent versé dans l'eau qui a reçu tout le gaz provenant du liquide, donne un poids de chlorure d'argent qui permet d'évaluer le chlore.

On peut aussi recevoir la vapeur hypochloronitrique dans de petites éprouvettes d'une capacité connue que l'on porte ensuite sur le mercure et que l'on agite. Tout le chlore combiné s'absorbe, et il ne reste plus que du bioxyde d'azote.

Ces épreuves ont donné, dans 2 déterminations, faites chacune sur un liquide provenant d'une opération différente, des nombres qui s'accordent assez exactement avec AzO^2Cl^2 : 1 équivalent de bioxyde d'azote et 2 équivalents de chlore, ou bien 2 volumes de l'un et de l'autre gaz.

Mais l'eau régale, préparée dans des circonstances différentes, donne des produits liquides qui sont loin d'avoir la même constance. En remplaçant l'acide hydrochlorique par du sel marin qui était recouvert à peine d'acide nitrique du commerce, M. Gay-Lussac a obtenu un liquide de même aspect, mais dont l'analyse s'accorde avec la composition d'un *gaz chloronitreux* AzO^2Cl.

Ce dernier composé se forme toujours en même temps que le produit AzO^2Cl^2, 1° lorsqu'on attaque l'or par l'eau régale et que l'on condense les produits de la réaction; 2° lorsqu'on fait arriver simultanément un courant de chlore et de bioxyde d'azote à travers des tubes fortement refroidis. Il y a alors union directe des deux gaz.

Le *gaz chloronitreux* AO^2Cl paraît un peu moins volatil que AzO^2Cl^2, et prédomine toujours dans les derniers produits de la réaction. Mais la différence de volatilité n'est pas assez grande pour qu'on parvienne à les isoler l'un de l'autre, et M. Gay-Lussac n'a pu obtenir AzO^2Cl à l'état de pureté, bien que ses expériences en établissent certainement l'existence.

M. Gay-Lussac termine son mémoire par une discussion des effets de l'eau régale; il conclut que c'est au chlore seul qu'est due la dissolution de l'or, et paraît assez disposé à ne voir dans l'eau régale que les effets respectifs des acides qui la composent, ou du chlore qui s'y développe.

Dans le cours de ce travail se trouve une rectification de l'erreur où serait tombé H. Davy en assurant que le mélange d'acide hydrochlorique et d'acide hyponitrique n'attaque pas l'or. Ce mélange produit une eau régale des plus énergiques.

M. Gay-Lussac conseille de préparer le bioxyde d'azote, suivant le procédé indiqué par M. Pelouze, en remplissant aux trois quarts environ un ballon d'un mélange de 1 volume d'acide hydrochlorique et de 2 volumes de perchlorure de fer obtenu avec volumes égaux du même acide et d'eau; on fait tomber dans ce mélange des cristaux de nitre, et l'on chauffe au bain-marie.

M. Gay-Lussac donne aussi une analyse fort délicate des phénomènes qui se produisent dans le contact des acides hydrochlorique et nitrique; nous reproduisons en entier ce passage où se montre toute la sagacité de l'habile chimiste :

» L'eau régale faite avec des acides suffisamment concentrés, peut donner, suivant les circonstances, un mélange à proportions variées de deux composés AzO^2Cl^2 et AzO^2Cl; mais, pour simplifier, supposons qu'il ne s'en forme qu'un seul, savoir : AzO^2Cl^2. Examinons plus particulièrement comment se comporte l'eau régale exposée à des températures différentes.

« Nous posons d'abord en fait que l'eau régale faite avec des acides concentrés, comme avec des acides très-dilués, présente toujours la même réaction, et que, dans tous les cas, il se forme de l'acide chlo-

ronitrique AzO^2Cl^2. Voyons comment elle se comporte, exposée à l'action de la chaleur, et commençons par celle faite avec des acides concentrés dans la proportion constante de 1 équivalent d'acide nitrique pour 3 d'acide muriatique.

« A la température ordinaire même, l'eau régale, récemment faite, ne tarde pas à se colorer par la vapeur chloronitrique et le chlore qui se sont déjà développés dans son sein. Si elle est renfermée dans un vase portant un tube qui ne plonge que de quelques millimètres dans l'eau, on n'observe aucun dégagement de gaz; il s'établit avec le temps un équilibre entre la tendance de l'eau régale à se décomposer, et la tendance des produits déjà formés (vapeur chloronitrique, chlore et eau) à la reconstituer. C'est ce lien même qui retient le chlore et qui peut faire croire qu'il a la même solubilité dans l'eau régale que la vapeur; car il ne se dégage jamais sans en être accompagné. En un mot, c'est la réaction incessante de tous les corps en présence qui les maintient en équilibre et les empêche de se séparer. Élève-t-on la température, un autre équilibre semblable s'établit; si enfin on la porte à 100° dans le bain-marie, le chlore et la vapeur chloronitrique se dégagent par suite de l'élasticité croissante qu'ils ont reçue, et sont remplacés, dans l'eau régale, par d'autres produits qui vont se dégager à leur tour. L'eau régale épuisée par le produit gazeux qu'elle a donné, ne tarde pas à devenir inactive; mais on la ranime en élevant successivement sa température, et l'on peut, sans inconvénient, la porter jusqu'à celle d'un bain-marie fait avec de l'eau chargée de sel. En chauffant à feu nu, jusqu'à l'ébullition de l'eau régale, le chlore et la vapeur chloronitrique sont mélangés de vapeur aqueuse qui se condense dans la cuve à eau par le refroidissement, et, à la faveur de l'excès de chlore, la vapeur chloronitrique se maintient et n'est absorbée que lentement.

« L'expérience est surtout frappante avec de l'eau régale étendue de 2 fois son volume d'eau, et conséquemment très-faible. A la température ambiante, elle reste incolore; mais, chauffée jusqu'à la faire bouillir, elle devient légèrement citrine, et sa vapeur, après s'être dépouillée de la presque totalité de la vapeur aqueuse mêlée avec elle en traversant la cuve à eau, remplit très-rapidement les cloches qu'on lui présente pour la recevoir. Avec le temps, le mélange gazeux est complétement absorbé; et si la même eau a reçu tout le produit, elle représentera une eau régale très-faible qui ne

décolorera pas l'indigo ni l'hypermanganate de potasse. Mais si l'on arrête l'absorption du mélange de vapeur chloronitrique et de chlore avant qu'il soit complet, le chlore y sera devenu très-prédominant, et, après l'avoir reçu et absorbé dans un autre vase, on aura deux dissolutions complémentaires l'une de l'autre; d'un côté, une dissolution de chlore qui détruira instantanément l'indigo, et, de l'autre, une dissolution chloronitrique qui, manquant de chlore, sera nitreuse et décolorera l'hypermanganate de potasse.

« Ainsi, il me paraît clairement démontré, ajoute M. Gay-Lussac, que l'eau régale, concentrée ou très-affaiblie, se décompose, à l'aide surtout de la chaleur, et sans le concours d'aucun corps étranger, en vapeur chloronitreuse, en chlore et en eau. »

39. — Note sur l'acide hypochloreux et sur les chlorures de soufre; par M. E. Millon. (*Communiqué.*)

En maintenant l'eau de chlore dans des flacons abrités de la lumière, elle se conserve sans changement appréciable; mais, si cette eau est exposée quelque temps à l'influence directe des rayons solaires, on y découvre des réactions nouvelles. Ainsi, le chlorure de plomb s'y convertit en oxyde puce, et le chlorure de manganèse donne un précipité noir de suroxyde, tandis que l'eau de chlore récente ne modifie en aucune façon ces deux chlorures.

En cherchant à quelle combinaison chlorée appartenait cette oxydation caractéristique des chlorures de plomb et de manganèse, M. Millon a reconnu qu'elle résidait exclusivement dans l'acide hypochloreux : on peut ainsi reconnaître cet acide, ClO, au sein même d'une dissolution de chlore, et en très-petite quantité, car ces deux réactifs, et surtout celui de manganèse, sont d'une grande sensibilité.

Cette action du chlore sur l'eau est évidemment identique à celle du chlore sur la plupart des substances hydrogénées; il se substitue à l'hydrogène de l'eau; et si le phénomène a des limites, c'est que l'acide chlorhydrique détruit à son tour l'acide hypochloreux et régénère du chlore.

$$2Cl + HO = ClO + HCl.$$
$$ClO + HCl = 2Cl + HO.$$

Les acides chlorhydrique et hypochloreux ne peuvent coexister qu'en présence d'une quantité d'eau assez grande; M. Millon en a fait l'expérience directe.

L'auteur pense que le rapport moléculaire très-simple qui existe entre l'eau et l'acide hypochloreux doit être étendu au chlorure de soufre, qui figure, dans ce système, de l'hydrogène sulfuré dont le chlore a remplacé l'hydrogène, équivalent pour équivalent. On conçoit, par cet arrangement, que le chlorure de soufre le plus chloruré contiendra des équivalents égaux de chlore et de soufre. Aussi cherche-t-on en vain, tous les chimistes le savent, à unir plus de 1 équivalent de chlore à 1 équivalent de soufre; il est, au contraire, facile de combiner plusieurs équivalents de soufre à 1 équivalent de chlore. C'est qu'on entre alors dans la correspondance des polysulfures d'hydrogène; de sorte qu'on a les symétries suivantes :

$$\begin{array}{ccc} HO & HS & HS^n. \\ ClO & ClS & ClS^n. \end{array}$$

40. — Présence de l'iode dans le jungermannia albicans; par M. Van der Mark (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. IV, p. 310).

Il a suffi de 4 onces de la plante fraîche pour permettre à l'auteur de retrouver, dans les cendres, tous les caractères de l'iode.

41. — Encre faite avec l'iode (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. IV, p. 303).

On serait parvenu à fabriquer avec l'iode une encre qui blanchit ensuite et disparaît après quelques jours sans laisser aucune trace.

On assure que plusieurs personnes ont été victimes de titres écrits à l'aide de ce procédé.

42. — Sur la chaleur spécifique du brome; par M. Andrews (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXV, p. 335).

M. Andrews conclut du résultat de sa détermination que, ramené à l'hydrogène pris pour unité, le poids atomique du brome doit être divisé par 2, conformément à l'opinion depuis longtemps émise par Berzelius.

En effet une moyenne de 5 déterminations a fourni à M. Andrews le nombre 0,1071, qui donne avec l'équivalent du brome un produit de 107,10. Ce nombre dépasse, à la vérité, le nombre normal d'un tiers; mais M. Andrews fait observer que la détermination a été faite avec du brome liquide, de sorte qu'il est à croire que celle du brome solide est peu distante du nombre 80.

M. Andrews a entrepris cette détermination, parce qu'elle n'avait pas encore été faite pour le brome ; nous ferons observer cependant que MM. de La Rive et Marcet ont depuis longtemps déterminé la chaleur spécifique du brome; le nombre qu'ils ont obtenu est de 0,1350. Comme ce nombre conduit également à un produit plus élevé que le nombre normal, MM. de La Rive et Marcet arrivèrent aux mêmes conclusions que M. Andrews.

Au surplus, nous savons, par les travaux de M. Regnault, que dans les bromures, le brome possède une chaleur spécifique qui conduit exactement au nombre 80.

43. — Mémoire sur des propriétés particulières de l'iode, du phosphore, de l'acide azotique, etc.; par M. Niépce de Saint-Victor (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXII, p. 85).

Ce travail a déjà été signalé (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 12). Primitivement inséré dans les *Comptes rendus de l'Académie*, il est reproduit dans les *Annales de Chimie*, sans développements nouveaux.

44. — Recherches sur les combinaisons du silicium; par M. Is. Pierre (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIV, p. 286).

Cet article reproduit, avec de nouveaux développements, des faits déjà signalés (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 38). Le chlorosulfure de silicium $SiCl^2S$ s'obtient, en faisant passer simultanément dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, de l'acide sulfhydrique parfaitement sec et du chlorure de silicium en vapeur ; il se forme d'abord un produit brut qu'il faut redistiller. En arrêtant cette distillation lorsque le résidu devient pâteux et commence à dégager des vapeurs, on trouve dans la cornue une masse d'un blanc grisâtre. C'est un mélange de soufre, de sulfure de silicium et de chlorosulfure $SiCl^2S$. En chauffant ce mélange, avec précaution, dans un courant d'azote, on parvient à obtenir du sulfure de silicium presque pur SiS^3. Ce composé, qu'on n'avait pu encore produire, se détruit, au contact de l'eau, par une réaction très-énergique, dégage de l'hydrogène sulfuré et laisse un résidu de silice.

45. — Sur la production de l'ozone au moyen de l'oxygène; par M. Schoenbein. — **Sur l'ozone;** par M. Osann (*Annalen der Chemie und Physik*, t. LXXV, p. 367 et 386.)

Il résulte de ce fatras d'expériences, que l'ozone accompagne toujours la combustion lente du phosphore dans l'oxygène, et qu'il ne

se produit pas d'ozone du moment que, par la pression ou une autre influence, on s'oppose à cette combustion.

Voilà pour le factum de M. Schoenbein.

M. Osann, qui s'est mis à la suite de ce dernier, fait voir qu'en faisant passer de l'air ozonisé à travers une dissolution potassique d'oxyde de plomb, il se forme un précipité jaune qu'on obtient également au moyen de l'air ozonisé par voie électrique, ce qui le conduit à conclure à l'identité des deux *ozones*, chose depuis longtemps admise : voir à cet égard le mémoire de M. Williamson (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 35).

Soumis à l'influence de la pile électrique, l'eau de chaux et de baryte, la magnésie délayée dans l'eau, les dissolutions de plâtre, de nitrate de chaux et de baryte, le chromate de potasse, le sulfate de manganèse, les sulfates de fer, celui d'étain, de mercure ne fournissent pas d'ozone; mais il s'en produit avec le sulfate de potasse et celui de zinc.

46. — Rapport sur la nature de l'air et de l'eau des villes; par M. Smith (*L'Institut*, n° 779, p. 378).

Nous donnons ici le rapport détaillé de M. Smith sur l'air et l'eau des villes; nous en avons déjà inséré un extrait dans l'*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 40.

M. Smith énumère toutes les sources qui peuvent souiller l'air ou les eaux des villes : les grandes manufactures, les conditions auxquelles sont nécessairement soumis les habitants et l'influence détériorante que l'homme exerce lui-même sont, tour à tour, examinées.

« Si on fait passer de l'air à travers l'eau, on y découvre une certaine quantité de matière organique dégagée des poumons. En poursuivant cette expérience pendant trois mois, M. Smith a découvert de l'acide sulfurique, du chlore et une substance qui ressemblait à de l'albumine impure. Ces substances se condensent constamment sur les corps froids, et, dans une atmosphère chaude, la matière albumineuse se putréfie promptement en dégageant des émanations désagréables. L'auteur examine les changements que cette substance éprouve par l'oxydation, etc., et montre qu'il se produit de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de l'hydrogène sulfuré et probablement d'autres gaz. L'ammoniaque se formant en même temps que l'hydrogène sulfuré modifie matériellement son influence. M. Smith

a aussi examiné les conséquences des variations de pression de l'atmosphère, et il fait voir que les exhalaisons des égouts, etc., sont versées en abondance par toutes les bouches, lorsque la pression barométrique s'abaisse. En recueillant l'eau hygrométrique d'une salle de réunion, au moyen de verres froids, ainsi que de la rosée en plein air, il a trouvé que l'une était dense, huileuse, ayant une odeur de transpiration, susceptible de décomposition et capable de produire des animalcules et des conferves, tandis que l'eau de rosée restait admirablement pure et limpide. De grandes quantités d'eau de pluie ont souvent été recueillies et examinées par l'auteur qui est convaincu qu'il tombe une poussière avec les eaux de pluie les plus pures, et que cette poussière consiste, en Angleterre, en cendres de houille. Cette présence explique la quantité de sulfites et de chlorures qu'on trouve dans l'eau de pluie, et celle de la suie qui en est le principal ingrédient. La pluie est souvent aussi alcaline, probablement à cause de l'ammoniaque de la houille brûlée, et qui est un agent précieux pour neutraliser l'acide sulfurique qu'on y rencontre si fréquemment. L'eau de pluie, à Manchester, est d'environ 2 $\frac{1}{4}$ moins pure que celle qui provient des collines environnantes, et cela ne peut provenir que des corps étrangers qu'elle emprunte à l'atmosphère de la ville. Mais le fait le plus curieux est la présence constante de la matière organique, même après une pluie qui a duré plusieurs jours.

« L'état de l'air est intimement lié avec celui de l'eau ; ce que l'air contient, l'eau peut l'absorber ; et ce que l'eau peut dissoudre ou absorber, elle peut l'abandonner à l'air. La quantité énorme de matière impure qui filtre dans toutes les parties d'une grande ville par ses nombreuses voies naturelles ou artificielles (ruisseaux, égouts, etc.), présente d'abord un tableau effrayant de l'état des sources souterraines; mais quand on examine le sol d'une grande ville, on ne trouve pas que les matériaux y présentent ce caractère exagéré qu'on aurait été tenté de lui supposer. Le sable des établissements hydrauliques de Chelsea ne renferme que 1,43 pour 100 de matières organiques après avoir servi à la filtration pendant plusieurs semaines. En 1827, M. Liebig a trouvé des nitrates dans douze puits de la ville de Giessen, mais il n'en a pas rencontré de traces dans les puits à 200 ou 300 mètres de la ville. M. Smith a examiné l'eau de trente puits de la ville de Manchester, et a aussi trouvé dans tous, des nitrates. Beaucoup en renfermaient même des quantités surpre-

nantes, et leurs eaux étaient très-nauséabondes. L'examen des eaux de plusieurs puits de la ville de Londres y a fait remarquer la formation constante de l'acide nitrique, et même dans quelques-uns on en a trouvé des quantités énormes. On a découvert que toute la matière organique, en filtrant à travers le terrain, s'oxydait très-rapidement. La présence des nitrates dans les eaux de Londres s'oppose à la formation de toute matière végétale, et on n'y découvre aucune végétation, même au microscope, après un long espace de temps. Les eaux de la Tamise, examinées dès son entrée dans la métropole, ont présenté un accroissement constant dans son impureté. »

Dans son résumé, M. Smith déclare que l'impureté de l'air, dans les lieux de réunion, est due en réalité à une matière organique et non pas seulement à l'acide carbonique; que toute l'eau des grandes villes renferme une matière organique; que l'eau se débarrasse de cette matière par divers moyens, et en particulier en la convertissant en nitrates, que l'eau ne peut se conserver longtemps avec avantage, si ce n'est sur une grande échelle, et qu'on doit l'employer dès qu'elle a été recueillie ou aussitôt après qu'elle a été filtrée.

47. — Mélanges frigorifiques; par M. B. F. Jourdan (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. IV, p. 65).

Aux mélanges frigorifiques déjà connus, il faut ajouter le suivant :

Acide hydrochlorique du commerce.....	1 partie.
Sulfate de zinc en poudre fine.....	1 partie.

La température s'est abaissée de $+10^0$ à -7^0.

48. — Sur quelques hydrures métalliques; par M. Poggendorff (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 65).

On connaît depuis longtemps des dépôts noirs qui se forment, dans certaines circonstances, au pôle négatif de la pile quand le liquide conducteur renferme une dissolution saline. Priestley a, le premier, obtenu ce dépôt avec une dissolution de nitrate d'argent, et il l'a considéré comme un hydrure; cette opinion fut adoptée plus tard par Ritter, Brugnatelli et autres. M. Poggendorff s'est assuré

que ce dépôt noir n'est que de l'argent métallique très-divisé et qu'il s'amalgame avec la plus grande facilité.

De même encore les prétendus hydrures d'antimoine, de bismuth et de tellure, obtenus par voie galvanique, ne sont que des métaux purs à l'état de division extrême.

Le seul métal qui ait fourni un hydrure par cette voie, c'est le cuivre, dont l'hydrure a déjà été obtenu par voie chimique par M. Wurtz (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 144). En soumettant une dissolution de sulfate de cuivre, étendue d'eau et acidulée, à un courant électrique, le pôle négatif se recouvre d'un dépôt brun noir sans qu'il se dégage de l'hydrogène; quand on interrompt le courant, ce dépôt laisse dégager pendant quelque temps de l'hydrogène, sans pour cela changer de couleur.

49. — Action de la vapeur d'eau sur les sels; par M. Tilghmann (*Archiv der Pharmacie*, t. CV, p. 182).

La vapeur d'eau décompose facilement les chlorures de calcium, de barium et de strontium chauffés au rouge blanc; il se dégage de l'acide chlorhydrique et l'oxyde reste à l'état anhydre dans le tube. Les sulfates de ces bases et celui de magnésie se comportent d'une manière semblable; ce dernier se détruit déjà au rouge faible; le sulfate de chaux exige une température rouge et le sulfate de baryte demande une chaleur blanche pour perdre son acide. A cette température, le phosphate de chaux basique perd, à peu près, son acide.

Les sulfates et les chlorhydrates de potasse et de soude se décomposent difficilement sous l'influence de la vapeur d'eau, car, étant volatils, ils sont entraînés par la vapeur; mais quand on les mélange préalablement avec de l'alumine ou du sulfate de magnésie, ils se décomposent beaucoup plus facilement.

Nous ferons remarquer que, dans ce cas, l'action de l'alumine ne prouve rien en faveur des effets décomposants de la vapeur d'eau; on sait depuis longtemps qu'à une température élevée l'alumine se comporte comme un acide; elle agit donc, dans ces circonstances, comme la silice, qui décompose au rouge les chlorures alcalins sous l'influence de la vapeur d'eau, ainsi que l'a fait voir M. Thénard.

On ne s'étonnera donc pas de la décomposition de l'alun chauffé au rouge en présence de la vapeur d'eau, décomposition que M. Tilghmann a observée complétement et qui paraît fixer tout particulièrement son attention.

Le feldspath, qui possède une composition analogue à l'alun, se désagrége dans ces conditions, et, si on le traite ensuite par l'eau, il fournit une dissolution très-alcaline. Le résidu, bien lessivé, cède à l'acide sulfurique faible une portion de ses bases, et la dissolution fournit de l'alun quand on concentre convenablement.

50. — Action du fer et du zinc sur l'acide sulfurique et ses combinaisons; par M. D'HEUREUSE (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXV, p. 254).

L'action que le fer et le zinc exercent sur l'acide sulfurique varie suivant que cet acide est libre ou combiné et suivant la nature de la combinaison.

Nous ne répéterons pas les faits depuis longtemps connus à cet égard; nous résumerons ceux qui découlent de ce mémoire, et qui paraissent nouveaux :

1° En agissant sur l'acide sulfurique, le fer et le zinc peuvent enlever à cet acide une partie de son oxygène. Dans ce cas se trouvent l'acide fumant, l'acide monohydraté et tous les sulfates des cinq dernières sections ;

2° Tout l'oxygène s'unit avec le fer quand ce métal agit sur les sulfates de baryte, de strontiane et de chaux; le même cas ne se présente avec le zinc que quand ce métal agit sur les sulfates alcalins;

3° L'oxygène et le soufre s'unissent avec le fer et le zinc quand ces métaux agissent à chaud sur les vapeurs de l'acide anhydre. De plus, le fer fixe entièrement les deux éléments quand il agit sur le sulfate de potasse et de soude; le zinc ne se comporte de cette manière qu'en présence des sulfates terreux, en exceptant toutefois celui de magnésie.

Dans l'action du fer il se forme, outre le sulfate de fer, du sesquioxyde de fer en présence des sulfates alcalins, et probablement aussi en présence des sulfates de chaux, de baryte et de strontiane, quand la décomposition est complète.

De plus, il se forme de l'oxyde ferroso-ferrique en présence de l'acide sulfurique anhydre.

De cette comparaison résulte ce fait remarquable que là où le fer fixe le soufre et l'oxygène, le zinc ne s'unit guère à ce dernier, et réciproquement, là où le zinc se transforme en oxyde et en sulfure, le fer borne toute son action à fixer de l'oxygène.

Voici maintenant les expériences qui ont amené ces résultats :

A la température ordinaire le fer et le zinc sont sans action sur l'acide sulfurique anhydre ; mais quand on chauffe des fils de fer fins dans un tube de verre sur une lampe à double courant, et en présence des vapeurs d'acide sulfurique anhydre, le fer se recouvre d'une couche noire formée d'oxyde et de sulfure.

A une température supérieure à la précédente on arrive à une décomposition plus complète. Voici comment M. d'Heureuse réalise cette expérience :

Dans un creuset de porcelaine on en place un plus petit contenant des fils de fer fins; ce creuset se trouve placé dans un autre qui renferme du sulfate de bismuth ; on ferme le tout avec un couvercle et on lute avec un ciment composé d'argile et d'oxyde de plomb.

Après avoir subi, pendant une demi-heure, la chaleur d'un fourneau à réverbère, le sulfate de bismuth s'est réduit à l'état d'oxyde, le fer s'est transformé en une masse fondue, bulleuse et magnétique, renfermant du sulfure de fer et de l'oxyde ferroso-ferrique.

Dans les mêmes circonstances le zinc se transforme en sulfure et en oxyde.

Action des sulfates alcalins. — En portant au rouge modéré un mélange de sulfate de potasse ou de soude avec un excès de fer, la décomposition est complète au bout de peu de temps ; il reste une masse noirâtre, poreuse, sans éclat métallique, et elle est formée exclusivement de potasse et de sulfure d'oxyde de fer.

L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$SO^3,KO + 3Fe = KO + Fe^2O^3 + SFe.$$

L'eau qu'on fait agir sur cette masse se colore rapidement en vert ; cette coloration est due à un peu de sulfure de fer qui s'est dissous à la faveur de la potasse ; le charbon enlève cette coloration ; de plus, la dissolution renferme toujours un peu d'hyposulfite que l'auteur n'a pu enlever d'une manière assez commode pour appliquer la décomposition du sulfate de potasse par le fer à la préparation de la potasse caustique.

Si, au lieu de fer, on fait usage de zinc, on n'obtient pas de sulfure de zinc, mais du sulfure de potassium et de l'oxyde de zinc

$$SO^3,KO + 4Zn = SK + 4ZnO.$$

Quand on chauffe une dissolution de sulfate d'ammoniaque avec du fer divisé, il se dégage pendant quelque temps de l'ammoniaque, et le liquide se colore par suite de la formation du sulfate de fer. La cause du dégagement d'ammoniaque n'est pas due au fer, car les sels ammoniacaux perdent de l'ammoniaque quand on fait bouillir leurs dissolutions aqueuses. Mais si la dissolution de sulfate d'ammoniaque est légèrement acide, il se dissout du fer avec dégagement d'hydrogène; du moment qu'elle est devenue neutre, elle perd de nouveau de l'ammoniaque, et en même temps il se dissout du fer; et cette action alternative continue tant qu'il reste une certaine quantité du sel ammoniacal.

Si on chauffe du sulfate d'ammoniaque dans une capsule avec du fer, le dégagement d'ammoniaque est beaucoup plus abondant, et le résidu, traité par l'eau, fournit un liquide verdâtre.

En portant rapidement au rouge un mélange de sulfate d'ammoniaque et de fer, il se vaporise une grande quantité de sulfate; on remarque ensuite une faible odeur d'acide sulfureux, et le fer est recouvert d'oxyde et de sulfure. Cette réaction cependant ne doit pas être considérée comme immédiate; elle provient d'un peu de sulfate de fer qui s'est formé pendant la fusion du fer avec le sulfate d'ammoniaque.

Le zinc produit les mêmes phénomènes que le fer quand on le met en contact avec du sulfate d'ammoniaque en fusion, ou en dissolution aqueuse, bouillante.

Le sulfate de chaux, calciné avec du fer dans un creuset de porcelaine, fournit une masse grise d'un aspect métallique; cette masse renferme un oxyde de fer et du sulfure de calcium. L'auteur n'a pu décider du degré d'oxydation du fer qui se forme dans cette circonstance.

Le zinc forme, dans ces conditions, de la chaux et du sulfure de zinc

$$SO^3,CaO + 4Zn = CaO + SZn + 3ZnO.$$

L'action du fer sur le sulfate de baryte fournit un mode de préparation du sulfure de barium qui est plus expéditif et exige une température inférieure à celle qu'il faut employer ordinairement pour préparer ce sulfure avec le charbon; avec le fer la réaction est terminée dès qu'on est arrivé au rouge.

Le produi tse compose de sulfure de barium et d'un oxyde de fer.

Dans son *Traité de Chimie*, M. Mitscherlich recommande de préparer le chlorure de baryum au moyen du sulfate de baryte, du chlorure de calcium, du charbon et un peu de sulfure de fer; il se forme, dans ce cas, une combinaison très-peu soluble, renfermant du sulfure de calcium, de la chaux et du sulfure de fer.

En considérant l'observation qu'il a faite plus haut, M. d'Heureuse fut porté à penser que, dans le procédé de M. Mitscherlich, le fer devait lui-même prendre part à la réaction et même rendre l'usage du charbon inutile. Pour s'en assurer, l'auteur ajouta 2 parties de fer et 2 parties de sulfate de baryte à une dissolution d'une partie de chlorure de calcium; puis il évapora et il calcina le mélange pendant quelques instants, enfin il traita par l'eau froide la masse bien refroidie et pulvérisée; il obtint beaucoup de chlorure de barium; un peu de sulfure s'était formé; on le détruisit aisément au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Ce procédé réussit toujours quand on ne chauffe pas pendant trop longtemps.

La limaille de zinc produit avec le sulfate de baryte une masse compacte verdâtre, renfermant de la baryte, de l'oxyde et du sulfure de zinc. La baryte est difficile à séparer de cette masse, car elle forme avec l'oxyde de zinc une combinaison que l'eau chaude ne détruit qu'en partie.

La combinaison qui résulte de cette décomposition du sulfate de baryte dégage l'ammoniaque du nitrate et du chlorhydrate d'ammoniaque quand on le fait bouillir avec les dissolutions de ces sels, et il se dissout du chlorure de barium et du nitrate de baryte. Cette même combinaison forme du chlorure de barium et précipite de l'hydrate de chaux quand on la met en contact avec une dissolution de chlorure de calcium.

Le zinc peut être employé à la place du fer pour préparer du chlorure de barium.

Le sulfate de strontiane exige, pour être décomposé par le fer, une température plus élevée que celle à laquelle se décomposent les sulfates de baryte et de chaux; mais la masse pulvérisée abandonne le sulfure de strontiane plus facilement que ne le font celles qu'on obtient avec les deux autres sulfates, cependant elle retient toujours une portion de sulfure qu'on ne peut enlever par l'eau chaude. Après le refroidissement, la dissolution bouillante laisse déposer des cristaux d'hydrate de strontiane.

Le chlorure de strontium peut se préparer comme celui de barium. L'action du zinc sur le sulfate de strontiane est comparable à celle qu'il exerce sur le sulfate de baryte.

Quand on calcine du fer avec du sulfate de magnésie, il se dégage beaucoup d'acide sulfureux, et il reste une masse d'un gris d'acier, tachetée de magnésie et renfermant encore un peu de sulfate; il a été impossible d'y constater du sulfure de magnésium.

Le zinc agit comme le fer.

Le fer ne paraît pas agir sur le sulfate d'alumine, et cela se comprend puisque la chaleur seule suffit pour décomposer le sel; aussi trouve-t-on, après la calcination, un résidu d'alumine contenant du fer à peine attaqué; pendant l'opération on perçoit une légère odeur d'acide sulfureux.

L'action du zinc se calque sur celle du fer; cependant on ne remarque pas d'odeur sulfureuse.

51. — Action de l'acide carbonique solide sur les oxydes; par M. Channig (*Archiv der Pharmacie*, t. CV, p. 184).

En plaçant des parcelles d'acide carbonique solide sur du coton, saupoudrant ensuite cet acide avec de la potasse caustique pulvérisée, et enveloppant le tout dans du coton, il se développe aussitôt une chaleur suffisante pour enflammer du coton poudre.

La soude caustique se comporte de la même manière dans ces circonstances.

Le gaz ammoniac ne paraît se combiner avec l'acide carbonique solide que quand il est hydraté; la température qui se produit est peu considérable.

La chaux délitée dégage beaucoup de chaleur; néanmoins la température est insuffisante pour déterminer l'inflammation du coton poudre. Les hydrates de baryte, de strontiane et de magnésie produisaient encore moins de chaleur que l'hydrate de chaux.

Les hydrates de plomb, de zinc et de cuivre ne développaient, au contact de l'acide carbonique solide, que peu ou point de chaleur; l'acétate de plomb n'en a pas dégagé du tout.

En plaçant de l'acide carbonique solide dans de l'éther, on obtient un liquide visqueux; si on ajoute de l'hydrate de potasse, la température s'élève subitement jusqu'à 5° au-dessus de zéro; en employant de l'alcool la température est encore plus élevée.

52. — Recherches sur les hydrates; par M. E. Frémy (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIII, p. 385).

Nous avons déjà fait connaître les principaux résultats annoncés par M. Frémy (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 41), ainsi que l'esprit qui a présidé à la manière dont les faits sont présentés. Le mémoire inséré aujourd'hui dans les *Annales* offre quelques variations sur lesquelles nous ne chagrinerons pas l'auteur. Nous transcrirons seulement des indications nouvelles qu'il fournit au sujet de l'antimoniate de potasse précipitant les sels de soude. C'est bien la quatrième ou cinquième édition que M. Frémy donne de la préparation de ce sel, dans lequel il prétend, depuis cinq à six ans, avoir découvert un réactif propre à déceler un centième de soude dans un sel de potasse. Sans partager son enthousiasme, si prolongé pour un précipité, on peut croire qu'il est bon de posséder enfin des instructions fidèles pour obtenir le réactif en question.

On commence par attaquer, dans un creuset de terre, sous l'influence d'une température rouge, 1 partie d'antimoine pour 4 parties de nitre; il se produit de l'antimoniate de potasse anhydre insoluble. On lave ce sel à l'eau froide pour enlever l'azotite et l'azotate de potasse en excès, qu'il renferme ordinairement.

On fait bouillir dans l'eau, pendant 2 ou 3 heures, l'antimoniate de potasse, afin de le transformer en antimoniate grumeux et soluble. On remplace l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Pendant cette ébullition, la plus grande partie de l'antimoniate se dissout; il ne reste qu'une petite quantité de l'antimoniate insoluble que l'on sépare par le filtre.

On évapore alors la dissolution d'antimoniate de potasse grumeux, en ajoutant dans la liqueur plusieurs fragments de potasse à l'alcool, de manière à la rendre très-caustique. On retire, de temps à autre, quelques gouttes de liqueur, et l'on essaye si, par le refroidissement, elle se prend en masse cristalline. Lorsqu'elle commence à cristalliser, on arrête l'évaporation : le métaantimoniate de potasse se dépose en abondance. On décante la liqueur alcaline, on fait dessécher le sel sur des plaques de porcelaine dégourdie.

Ce sel contient toujours un excès d'alcali : on doit le laver à deux ou trois reprises avant de s'en servir comme réactif. Comme le métaantimoniate de potasse se décompose lorsqu'il est en dissolution

dans l'eau, il est convenable de le conserver à l'état sec, et de le dissoudre au moment même où l'essai doit être fait.

Le métaantimoniate de potasse peut être employé pour reconnaître la présence de la soude dans la potasse du commerce.

Pour faire un pareil essai, qui exige à peine 10 minutes, on doit peser la potasse à essayer sous le poids de 1 gramme, la dissoudre dans une petite quantité d'eau et la saturer par un excès d'acide hydrochlorique : la dissolution est évaporée à sec dans une petite capsule de porcelaine ou de platine.

Le chlorure de potassium, qui est alors parfaitement neutre, est redissous dans un peu d'eau et traité par la dissolution de métaantimoniate de potasse. Si la potasse contient 2 ou 3 centièmes de soude, le précipité se forme presque instantanément. Si la proportion est plus faible, il faut attendre quelque temps et agiter pour déterminer la précipitation.

L'auteur a pensé qu'on peut reconnaître ainsi jusqu'à un demi-centième de carbonate de soude dans une potasse du commerce.

53. — Mémoire sur les carbonates métalliques; par M. Jules Lefort (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XV, p. 17).

Ce travail comprend l'étude des diverses combinaisons que l'on obtient en traitant la dissolution des sels métalliques par les carbonates neutres et par les bicarbonates alcalins, à froid et à chaud.

On sait qu'il n'est pas indifférent, pour la préparation des carbonates métalliques, d'employer un carbonate neutre ou son bicarbonate, et d'opérer à froid ou à chaud ; il suffit de citer pour cela les carbonates de mercure, de zinc et de cobalt, qui, obtenus au moyen des carbonates neutres et à la température ordinaire, changent complétement de composition, lorsqu'on fait intervenir les bicarbonates ou bien l'action de la chaleur.

Ces recherches ont conduit tout naturellement M. Lefort à un examen nouveau de quelques carbonates dont l'histoire laissait à désirer.

Plusieurs métaux, tels que l'étain, l'antimoine et le platine, n'ont pu lui fournir de combinaisons avec l'acide carbonique ; mais il a obtenu, à la place, des hydrates d'oxydes métalliques qu'il se propose de décrire dans un second mémoire.

Il a remarqué qu'en général il était bien préférable, pour obtenir des carbonates métalliques purs, de verser la solution métallique

dans celle du carbonate alcalin ; en faisant l'inverse, le précipité qui se forme contient très-souvent du sel métallique indécomposé.

Tous les carbonates étudiés sont amorphes ; beaucoup d'entre eux, soit qu'on les prépare par les carbonates neutres ou par les bicarbonates alcalins, à froid ou à chaud, possèdent la même composition ; mais souvent ils diffèrent par leur aspect ; c'est ainsi que ceux qui sont obtenus avec les bicarbonates sont en poudre plus légère que lorsqu'on emploie les carbonates neutres. Ceux qui sont colorés possèdent tous des teintes plus foncées, lorsqu'ils sont précipités à chaud ; et cette intensité de coloration se retrouve encore dans les oxydes qui résultent de la décomposition de ces sels par le moyen de la chaleur.

Tous les carbonates préparés avec des bicarbonates ont été lavés avec de l'eau chargée d'acide carbonique, et ceux précipités au sein de l'eau chaude l'ont été avec de l'eau à 100°.

Ils ont été analysés, lorsqu'ils ne perdaient plus rien au-dessus de l'acide sulfurique.

Nous aurons donc à examiner les carbonates précipités : 1° à froid par les carbonates neutres ; 2° par les bicarbonates ; 3° à chaud par les carbonates neutres.

Carbonate de manganèse.—Lorsqu'on traite le protochlorure ou le protosulfate de manganèse par du carbonate neutre de potasse ou par son bicarbonate, à froid ou à chaud, le précipité qui se forme se représente toujours ainsi :

$$CO^2 + MnO + HO.$$

Le sel qui reste dissous dans le bicarbonate alcalin, à la faveur de l'acide carbonique, précipité par la chaleur, a encore la même composition.

Exposé à l'action d'une température de 90°, le carbonate de protoxyde de manganèse commence à perdre son eau ; il peut se déshydrater entièrement sans qu'il change notablement de couleur ; ce n'est qu'au-dessus de 300° qu'il dégage de l'acide carbonique en même temps qu'il absorbe de l'oxygène.

Lavé avec de l'eau distillée et bouillie, puis desséché au-dessus de l'acide sulfurique dans une atmosphère de gaz hydrogène, il se présente sous la forme d'une poudre d'un blanc très-légèrement rosé.

Lorsqu'il est sec il s'altère peu à l'air; mais s'il contient de l'eau d'interposition, il ne tarde pas à prendre une teinte plus foncée.

Carbonate de cadmium.—Le sulfate de cadmium, que l'on traite par les carbonates neutres ou par les bicarbonates alcalins, froids ou bouillants, donne des précipités qui ont toujours la même composition.

Il résulte d'un grand nombre d'analyses, qu'il contient une quantité d'eau qui s'élève de 4 à 5 pour 100 et représentant un demi-équivalent, d'où la formule

$$2(CO^2 + CdO) + HO.$$

Exposé à l'action de la chaleur, ce sel perd son eau de 80 à 120°; il ne dégage de l'acide carbonique qu'au-dessus de 300°.

Carbonates de nickel. — L'oxyde de nickel forme avec l'acide carbonique trois combinaisons parfaitement distinctes, dont deux ont été décrites par M. Berthier (1) et qu'il obtint, la première en précipitant un sel de nickel, à froid, par du carbonate neutre de potasse, et la seconde au moyen du bicarbonate.

Les résultats obtenus par M. Lefort viennent confirmer ceux de ce chimiste.

Lorsqu'on traite du sulfate de nickel par du carbonate neutre de potasse ou de soude, et à froid, il ne se dégage pas d'acide carbonique ; on obtient un précipité d'un vert très clair, qui, desséché au-dessus de l'acide sulfurique, prend l'aspect vert-pomme. Il a pour formule

$$2CO^2 + 5NiO + 8HO.$$

Une température de 95° commence à lui faire perdre son eau, mais on ne parvient à le déshydrater entièrement qu'en l'élevant peu à peu jusqu'à 150°.

Si, au lieu d'employer un carbonate neutre, on fait la précipitation avec un bicarbonate alcalin, le sel qui prend naissance a beaucoup de ressemblance, quant à l'aspect, avec le précédent; mais il diffère complétement de composition, ainsi que le démontre la formule suivante :

$$2CO^2 + 3NiO + 6HO.$$

La chaleur agit encore sur ce sel, de la même manière que sur le précédent. Vers 80° l'eau commence à se dégager, à 150° la

1 *Annales des Mines*, t. IV, p. 467.

perte est complète ; quant à l'acide carbonique, il se perd vers 200°.

Maintenant, vient-on à faire la précipitation avec des liqueurs bouillantes, le carbonate de nickel qui se forme se représente par

$$CO^2 + 5NiO + 5HO.$$

Cependant, d'après Setterberg (Berzelius, t. IV, p. 28), les sels de nickel ne formeraient pas de composés définis lorsqu'on les obtient à la température de l'eau bouillante, et il aurait remarqué que plus les liqueurs étaient étendues, moins ils contenaient d'acide carbonique.

Quand on expose ces sels à l'action de la chaleur, l'eau commence à paraître vers 60°; de cette température jusqu'à celle de 150° il s'en perd 10,60 pour 100 ou 3 équivalents. Dans quatre expériences M. Lefort a obtenu 10,09, 9,86, 9,72, 10,24 : ce carbonate abandonne ses deux derniers équivalents, en même temps que son acide carbonique, à 200°.

Carbonate de chrome.—Les indications qui ont été fournies jusqu'ici sur la composition du carbonate de sesquioxyde de chrome sont très-inexactes. Tous les auteurs qui en parlent le regardent comme un sel basique.

Lorsqu'on traite du sulfate de chrome vert par du carbonate neutre ou par du bicarbonate de potasse ou de soude, tout l'acide carbonique se dégage et en même temps il se précipite un hydrate d'oxyde de chrome, de composition particulière, qui sera décrit ailleurs. Mais si on opère avec un sel de la modification bleue violette, le précipité, qui se forme, se représente très-exactement par la formule

$$CO^2 + Cr^2O^3 + 4HO.$$

Cette nouvelle propriété est bien la plus sûre pour différencier, sous le rapport chimique, les sels chromiques verts des sels violets.

Si on dissout à froid de l'alun de chrome violet et qu'on le verse dans une solution bouillante de carbonate neutre alcalin, le sel qui se forme possède toujours la même composition ; mais vient-on à faire l'inverse, la chaleur faisant passer, comme on sait, l'alun de chrome violet à la modification verte, on n'obtiendra plus que de l'hydrate d'oxyde de chrome.

Quoi qu'on fasse, on n'arrive jamais à précipiter tout l'oxyde de chrome à l'état de carbonate; une certaine quantité reste toujours

en dissolution, principalement lorsqu'on emploie les bicarbonates alcalins. Préparé par l'une des méthodes indiquées ci-dessus, le carbonate de chrome possède une couleur qui varie depuis le gris clair jusqu'au gris foncé.

Exposé à l'air il ne s'altère pas.

Tous les acides en dégagent de l'acide carbonique.

Soumis à l'action de la chaleur, il commence à perdre son eau vers la température de 75°. De cette température jusqu'à celle de 150° il en abandonne 19,55 pour 100 ou 3 équivalents.

Sa formule devient alors

$$CO^2 + Cr^2O^3 + HO.$$

Ce n'est que vers 250° qu'il se décompose en perdant tout à la fois son équivalent d'eau et son acide carbonique.

Carbonate de bismuth. — Le carbonate de bismuth existe à l'état anhydre et à l'état hydraté.

Lorsqu'on verse du nitrate de bismuth, *aussi neutre que possible,* dans une solution de carbonate neutre de potasse ou de soude, il ne se dégage pas d'acide carbonique, et le carbonate de bismuth qui se forme se représente bien, ainsi que l'a dit M. Heintz, par la formule

$$CO^2 + Bi^2O^3.$$

En opérant à chaud, le sel a encore la même composition.

Mais si on fait usage d'un bicarbonate alcalin, il se dégage beaucoup d'acide carbonique, en même temps qu'il se précipite du carbonate de bismuth, très-blanc, beaucoup plus léger que le précédent, et contenant 1 équivalent d'eau.

Ce sel, exposé à l'action de la chaleur, a commencé à donner de l'eau vers 100°; vers 120° la perte est complète. Il perd son acide carbonique bien au-dessus de 300°.

Son analyse a donné la formule suivante :

$$CO^2 + Bi^2O^3 + HO.$$

Carbonates de plomb.—Toutes les fois qu'on traite un sel soluble de plomb par un carbonate neutre ou par un bicarbonate alcalin, le précipité que l'on obtient possède la formule

$$CO^2 + PbO.$$

Mais, si on opère à chaud, le sel a une composition très-différente, car il se représente par

$$2CO^2 + 3PbO + HO.$$

Cette composition est précisément celle que MM. Mulder, Link et Hochstetter ont trouvée aux différentes variétés de céruse du commerce.

Le carbonate de plomb que l'on obtient par le moyen que M. Lefort vient d'indiquer, est beaucoup plus blanc que la céruse ordinaire, et il égale, par sa qualité, la variété que l'on désigne sous les noms de blanc de Krems, blanc d'argent.

Exposé à la température de 300° il ne se décompose pas : ce n'est qu'en le chauffant à la lampe à esprit-de-vin qu'il donne de l'eau et en même temps de l'acide carbonique.

Carbonate de cuivre. — De tous les sels qui font le sujet de ce mémoire, le carbonate de cuivre est le seul dont l'histoire ait été bien tracée.

On sait que MM. Favre et Brunner ont assigné aux précipités bleus, que l'on obtient en traitant les sels de cuivre par les carbonates neutres alcalins, la composition suivante :

$$CO^2 + 2CuO + 2HO.$$

Les analyses de M. Lefort viennent confirmer ces résultats. Mais il existe entre les expériences de M. Brunner et les siennes une légère dissidence.

Ce dernier chimiste a observé que le carbonate de cuivre, soumis à une température de 50°, perdait 1 équivalent d'eau. M. Lefort a exposé pendant des journées entières du carbonate de cuivre à cette température, et il n'a jamais pu apercevoir la plus légère perte d'eau, soit sur le tube, soit par la balance. C'est seulement à 65° qu'elle a commencé à paraître.

Que l'on emploie un carbonate ou un bicarbonate alcalin, le carbonate de cuivre, qui se forme, possède toujours la formule ci-dessus énoncée, mais il présente des différences notables, quant à sa couleur et dans la température à laquelle il se décompose. Ainsi le carbonate de cuivre, que l'on précipite au moyen des carbonates neutres, a une teinte bleu de ciel et abandonne son acide carbonique vers 150° ; tandis que celui qui est obtenu avec les bicarbo-

nates, a une couleur bleue légèrement plus claire et ne se décompose pas avant 175°.

Si on cherche à le précipiter à chaud, le carbonate de cuivre est vert, quoique possédant toujours la même composition. Il perd aussi 1 équivalent d'eau vers 65°, et son acide carbonique à 175°; on remarque, en outre, qu'en se servant des carbonates neutres, on ne peut obtenir un produit pur qu'en opérant au-dessous de 70°, tandis qu'avec les bicarbonates on peut élever la température jusqu'à 90°, sans craindre que le sel qui se forme soit décomposé.

54. — Sur la solubilité de quelques carbonates dans l'acide carbonique; par M. Lassaigne (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. IV, p. 312).

L'eau distillée a été saturée d'acide carbonique par son agitation dans un flacon rempli de gaz à 10° et à $0^m,755$.

La solution aqueuse d'acide carbonique a été laissée pendant 1 heure, au contact de la craie en excès, réduite en poudre fine. 400 centimètres cubes de la dissolution ont dissous $0^{gr},352$ de carbonate de chaux. Si l'on compare la quantité d'acide carbonique contenue dans $0^{gr},352$ de craie à celle que renfermait la liqueur, on trouve que la solution représenterait approximativement un sexticarbonate de chaux $6CO^2 + CaO$.

Le carbonate de baryte traité de même, donne une solution qui s'accorde aussi avec la formule $6CO^2 + BaO$. Il en est de même du carbonate de strontiane.

Le carbonate acide de manganèse se représenterait par $3CO^2 + MnO$.

Le carbonate d'argent se dissout dans la proportion de $\frac{1}{964}$, celui de zinc dans la proportion de $\frac{1}{1428}$, celui de cuivre de $\frac{1}{3233}$, et celui de plomb de $\frac{1}{7144}$.

55. — Sur les phosphates; par MM. Fleitmann et Henneberg (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 304).

Il existe, d'après M. Graham, trois modifications du métaphosphate de soude; deux d'entre elles se caractérisent par les propriétés les plus opposées; ainsi l'une est insoluble dans l'eau, elle a été étudiée par M. Maddrell (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 57), qui a prouvé que le métaphosphate de potasse correspondant était également insoluble dans l'eau; l'autre, examinée par M. Graham, est

au contraire déliquescente; MM. Fleitmann et Henneberg, frappés de cette opposition, ont cherché à se l'expliquer en soumettant cette dernière modification à un travail suivi.

Quand on expose le phosphate de soude et d'ammoniaque à une température progressivement croissante, il se dégage de l'ammoniaque et de l'eau, et il arrive un moment où il se forme une masse saline blanche à réaction très-acide; cette masse est très-soluble dans l'eau. A mesure que la température s'élève, l'eau se dégage, et en même temps la matière perd la propriété d'agir sur les couleurs végétales. En cet état elle se divise en deux parties dans l'eau, l'une soluble, l'autre insoluble. Si, au lieu d'interrompre l'action de la chaleur, on continue à chauffer, on obtient finalement un liquide visqueux qui se prend, par le refroidissement, en un verre incolore qui n'a que peu d'action sur le tournesol. C'est cette masse vitreuse qui a été plus spécialement examinée par M. Graham.

Ce savant a vu ce métaphosphate se liquéfier à l'air, et les métaphosphates de chaux, de baryte et de magnésie produits avec ce sel former des combinaisons d'une consistance térébenthineuse; son sel d'argent est blanc, soluble dans un excès de phosphate de soude.

Si, à partir du point où le phosphate rougit les couleurs végétales, on modère le feu de manière à éviter une fusion de la masse, on obtient un mélange des deux métaphosphates soluble et insoluble dont nous venons de parler.

Pour éviter, autant que possible, que le métaphosphate soluble ne soit mêlé de métaphosphate insoluble, il est indispensable d'employer une chaleur uniforme; à cet effet, les auteurs recommandent de retirer la masse du feu pendant qu'elle réagit acide, de la pulvériser et de la chauffer de nouveau en ayant soin de l'agiter fréquemment. On cesse de chauffer quand l'acidité de la masse est sur le point de disparaître.

On traite ensuite par l'eau froide, et on soumet la liqueur à l'évaporation lente dans des assiettes à une température de 30° centigrades; cette condition est indispensable, car la cristallisation ne s'opère pas dans une dissolution saturée à chaud.

Le sel qui cristallise ainsi est du *métaphosphate de soude*, $PhO^5,NaO + 4aq$. Il constitue des prismes qui appartiennent au système oblique non symétrique. Il se dissout dans 4,5 parties d'eau froide, et possède une saveur fraîche, salée, tandis que celle du métaphosphate vitreux est fade.

Ce métaphosphate se conserve longtemps à froid dans sa dissolution aqueuse; mais, à l'ébullition, il devient acide au bout de quelque temps. A partir de ce moment, il produit avec le nitrate d'argent un précipité blanc qui jaunit par l'ammoniaque. Insoluble dans l'alcool il est très-peu soluble dans l'eau alcoolisée; cette propriété fournit un moyen pour obtenir ce sel en beaux cristaux.

Ces cristaux perdent une partie de leur eau au bain-marie ou sur l'acide sulfurique; ils ne fondent pas dans leur eau de cristallisation.

L'acide phosphorique contenu dans cette modification forme avec toutes les bases puissantes, avec les bases terreuses et avec les oxydes, des sels solubles dans l'eau; de même, le métaphosphate de soude forme avec les oxydes de la série magnésienne des sels doubles également solubles.

Métaphosphate d'argent, $3(PhO^5,AgO)+2HO$. — En faisant un mélange de dissolutions concentrées de nitrate d'argent et de métaphosphate de soude on obtient, au bout de quelques jours de repos, des cristaux très-nets et transparents qui deviennent plus beaux si la dissolution renferme un excès de soude. Ces cristaux paraissent appartenir au système du prisme oblique symétrique; ils sont solubles dans 60 parties d'eau froide.

Ce sel ne perd pas son eau sur l'acide sulfurique; chauffé au bain-marie, il fournit des nombres variables. Quand il a perdu environ la moitié de son eau, il devient acide et attire à l'air au delà de 3 pour 100 d'eau, qu'il ne perd pas même à 100°. Il paraît donc qu'il passe à l'état de métaphosphate ordinaire qui renferme à 100°, d'après une expérience des auteurs, 4,41 pour 100 d'eau, ce qui correspond à 1 équivalent.

Nous devons ajouter que le métaphosphate que nous venons de décrire renferme toujours de petites quantités de sel de soude que les auteurs n'ont pu éloigner complétement.

Le *métaphosphate de plomb*, $PhO^5,PbO+HO$, s'obtient de la même manière que le sel d'argent, et il forme des cristaux qui ressemblent beaucoup à ceux de ce sel. Il est un peu moins soluble que lui.

Ces cristaux renferment constamment de petites quantités de nitrate de plomb; ils ne peuvent être obtenus avec aucun autre sel de plomb qu'avec le nitrate.

Métaphosphate de baryte, $3(PhO^5,BaO)+6HO$. — On dissout

1 partie de sel de soude dans 10 ou 15 parties d'eau, et on ajoute une dissolution concentrée faite avec 2 ou 3 parties de chlorure de barium ; au bout de peu de temps la dissolution dépose des prismes rhomboïdaux obliques.

Séché à l'air, ce sel retient encore 2 équivalents d'eau, dont il perd $\frac{1}{3}$ au bain-marie ; le reste ne se perd qu'à une température plus élevée et en se boursouflant.

Il supporte le rouge blanc sans fondre, mais à cette occasion, il devient insoluble dans les acides.

Métaphosphate de baryte et de soude, $3PhO^5+2BaO,NaO+8HO$. — Si l'on emploie des proportions inverses aux précédentes on n'obtient plus de métaphosphate de baryte, mais bien un métaphosphate double beaucoup plus soluble, et qui cristallise en groupes étoilés.

Ce sel double perd au bain-marie 5 équivalents d'eau ; à une température plus élevée, les 3 autres équivalents se dégagent sans produire de boursouflement. Quand il a été fondu, il se dissout facilement dans les acides ; calciné faiblement et non fondu, il y est insoluble.

Les auteurs ont cherché à préparer un sel double renfermant équivalents égaux de phosphate de soude et de phosphate de baryte, mais ils ont constamment obtenu la combinaison qui vient d'être décrite.

MM. Fleitmann et Henneberg annoncent encore l'existence de combinaisons semblables à base de chaux ou d'oxyde de zinc ; elles renferment toutes 1 équivalent de soude sur 2 équivalents de l'autre base.

Le sel double de soude et de chaux, celui de soude et de strontiane, se distinguent par leur cristallisation ; ceux de soude avec la magnésie, le manganèse et le zinc ou le cobalt cristallisent moins bien.

Aucun des sels qui viennent d'être examinés n'a pu être obtenu anhydre au bain-marie. Les auteurs ne croient pas pour cela que l'eau qui reste soit indispensable à leur constitution. Ils basent cette opinion sur ce fait qu'ils sont parvenus à transformer le métaphosphate de soude fondu dans le métaphosphate cristallisé, en faisant fondre une grande quantité de phosphate vitreux dans un creuset de platine et en laissant la masse se refroidir tranquillement dans le four. Traités par l'eau, ces cristaux fournissent une dissolution qui se divise en deux couches dont la plus considérable renferme le

sel qui est susceptible de cristalliser; l'autre couche paraît contenir le métaphosphate non modifié.

Les auteurs ajoutent que ce procédé est très-bon pour transformer le métaphosphate de soude insoluble en métaphosphate cristallisable.

Néanmoins il est constant que l'acide phosphorique du sel de soude cristallisable forme généralement des sels solubles et cristallisables avec de l'eau, propriété qui distingue cet acide nettement des deux autres modifications; si à cela on ajoute la grande tendance du premier à former des combinaisons doubles, on est forcé, suivant les auteurs, à considérer cette modification de l'acide phosphorique comme un acide polybasique; en effet, si on voulait ramener les phosphates analysés à 1 équivalent d'acide et à 1 équivalent de base, on obtiendrait constamment des fractions d'équivalents d'eau.

Ils considèrent donc cet acide comme formé de

$$Ph^3O^{15} = 3PhO^5.$$

Du reste, on sait que Proust, qui le premier a obtenu le phosphate vitreux par la décomposition du phosphate de soude et d'ammoniaque, a émis une opinion analogue.

Étendant ce point de vue à différents acides phosphoriques, ils rejettent par conséquent l'hypothèse de M. Graham, et ils admettent, non-seulement les phosphates à 1, à 2 et à 3 atomes de base, mais ils admettent encore des combinaisons intermédiaires dont ils cherchent à démontrer l'existence.

Les auteurs conçoivent cette transition d'un acide phosphorique dans l'autre en admettant une sorte de groupement ou de condensation de plusieurs atomes en un seul; cette idée n'a rien de neuf; elle n'est qu'une consécration de la théorie des bases et des acides polyatomiques (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 70).

En représentant les bases par un nombre constant, par 6MO, par exemple, on arriverait ainsi, pour les trois séries connues, au tableau

$$6MO + 2PhO^5.$$
$$6MO + 3PhO^5.$$
$$\cdot \qquad \cdot$$
$$\cdot \qquad \cdot$$
$$6MO + 6PhO^5.$$

C'est donc $6MO + 4PhO^5$ et $6MO + 5PhO^5$ qui restent à découvrir. Les auteurs croient les avoir trouvés.

Ils préparent ces combinaisons au moyen de différents phosphates de soude. Pour obtenir le composé $4PhO^5, 6NaO$ on fait un mélange intime de $3(PhO^5, NaO)$ et de $PhO^5, 3NaO$ dans le rapport de leurs équivalents, et on fait fondre sur la lampe de Berzelius. Le mélange se liquéfie assez vite, mais après que la combinaison s'est opérée, il faut activer la chaleur, car la masse est devenue moins fusible.

Cette masse ne se dissout pas très-vite dans l'eau, et d'ailleurs un contact prolongé avec ce liquide la décompose en phosphate ordinaire; il faut donc la réduire en poudre fine et traiter par l'eau chaude en quantité insuffisante pour dissoudre le tout. On sépare le résidu par la filtration, et on évapore la liqueur sur l'acide sulfurique.

Au bout de 12 à 24 heures, il se sépare une masse grenue composée de lamelles microscopiques qu'on n'a qu'à séparer des eaux mères, car elle est pure du premier coup.

Ce sel se dissout dans 2 parties d'eau; il possède une réaction légèrement alcaline.

Les auteurs ne peuvent pas préciser la quantité d'eau que contient ce phosphate cristallisé.

La combinaison argentique $4PhO^5 + 6AgO$ corrobore la particularité de cet acide $4PhO^5$. Du reste, les auteurs ont obtenu plusieurs sels correspondants de la série magnésienne.

En versant une dissolution de ce phosphate de soude dans du nitrate d'argent, on obtient un précipité qui n'est pas ce qu'il serait si le sel de soude n'était qu'un mélange de métaphosphate et de pyrophosphate.

Mais le précipité offre la même composition que le sel de soude employé.

Pour éviter une décomposition, ce précipité ne doit pas être lavé trop longtemps. Bien séché, il fond à une température assez peu élevée.

Sel de magnésie $4PhO^5 + 6MgO$. — Cette combinaison s'obtient en précipitant la combinaison de soude par le sulfate de magnésie; il en est de même de la combinaison de baryte $4PhO^5 + 6BaO$, et de celle de chaux $4PhO^5 + 6CaO$.

Ces trois dernières sont infusibles; il faut éviter de les chauffer trop fortement de peur de les rendre insolubles dans les acides.

On obtient très-facilement les combinaisons correspondantes des terres alcalines en faisant fondre les sels solubles de ces dernières avec le sel de soude correspondant, et en lessivant la masse fondue. Ils constituent des poudres lourdes, blanches et cristallines.

Quant à sa réaction, l'acide phosphorique en question occupe le milieu entre les acides pyrophosphorique et métaphosphorique. Les auteurs n'ont pu lui trouver de caractère spécial; ils ajoutent cependant qu'il se distingue de l'acide pyrophosphorique en ce que son sel d'argent est soluble dans un grand excès de sel de soude; il diffère de l'acide métaphosphorique par l'insolubilité de sa combinaison magnésique.

La combinaison $5PhO^5+6MO$ fut obtenue, comme la précédente, en faisant fondre du pyrophosphate de soude avec du métaphosphate dans les rapports de 100 du premier à 307,5 du second.

Cette combinaison cristallise bien plus difficilement que l'autre. Après la fusion, elle constitue un verre pareil au métaphosphate de soude. Les auteurs n'ont analysé que le sel d'argent, pour lequel ils ont trouvé la formule $5PhO^5+6AgO$.

MM. Fleitmann et Henneberg parlent encore de quelques expériences entreprises dans le but de déterminer si le tableau donné plus haut, exprime bien réellement la progression des acides phosphoriques; ils ont cherché à préparer la combinaison $2PhO^5+MO$, mais ils n'ont pas réussi. Ils croient donc qu'il n'y a pas de combinaison en dehors de celles qui sont généralisées dans les formules du tableau.

56. — Sur quelques pyrophosphates doubles; par MM. Fleitmann et Henneberg (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 387).

Dans l'*Annuaire*, 1848, p. 53, il a été question d'un mémoire sur les pyrophosphates doubles, dans lequel on décrit deux sels doubles de cuivre et de soude, sans en indiquer la préparation. MM. Fleitmann et Henneberg reprennent l'étude de ces deux sels, et ils y ajoutent un troisième.

En faisant bouillir du pyrophosphate de soude avec du pyrophosphate de cuivre récemment précipité, il se sépare, par le refroidissement, des croûtes blanches, cristallines, insolubles dans l'eau; ces croûtes constituent la combinaison nouvelle que les auteurs désignent par A. En concentrant les eaux mères au bain-marie, il se forme un dépôt bleuâtre également insoluble (sel B). En abandon-

nant les eaux mères à elles-mêmes, il se dépose d'abord des cristaux de pyrophosphate de soude, et enfin des verrues d'un beau bleu, c'est le sel C. Les trois sels fondent au rouge.

La composition des sels B et C est déjà connue; celle du sel A est représentée, suivant les auteurs, par la formule $3(PhO^5,2CuO)+2NaO, PhO^5+7aq$.

Le sel double de fer et de soude $3PhO^5+2Fe^2O^3+2(PhO^5,2NaO)+7aq.$, a été obtenu en faisant bouillir du pyrophosphate de sesquioxyde de fer avec une dissolution insuffisante de pyrophosphate de soude, et en précipitant la dissolution par l'alcool.

57. — Sur quelques phosphates et pyrophosphates; par M. Baer (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXV, p. 152).

Dans ses recherches sur les cendres du ferment, M. Mitscherlich a signalé un phosphate de chaux qui ne se dissolvait parfois qu'incomplétement dans l'acide acétique (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 659); c'est ce phosphate que M. Baer a soumis à l'étude.

Quand on verse du phosphate de soude tribasique dans une dissolution de chlorure de calcium, il se forme un précipité qui est entièrement soluble dans l'acide acétique si le chlorure de calcium a été employé en excès; si, au contraire, le phosphate de soude a prédominé, le précipité est encore soluble dans l'acide acétique, mais au bout de quelque temps, la dissolution dépose des cristaux qui sont le phosphate de chaux en question.

Ce sel, que M. Baer représente par $PhO^5,2CaO+HO+4HO$, est très-soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique; l'eau et l'acide acétique le dissolvent un peu, et la dissolution produit, avec le nitrate d'argent et l'ammoniaque, le précipité jaune de l'acide phosphorique tribasique. Au chalumeau, il fond difficilement.

L'auteur a cherché à obtenir une combinaison $3(PhO^5,3CaO)+ClCa$, analogue à celle $3(PhO^5,3PbO)+ClPb$ de M. Heintz (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 51), analogue encore à l'apatite, mais il n'a pas réussi; il faut dire que M. Baer a opéré par voie humide, et que l'apatite, qui se rencontre toujours dans les terrains volcaniques, a dû prendre naissance à une température élevée.

Avec le pyrophosphate de soude et le chlorure de calcium, on obtient un précipité également soluble dans l'acide acétique, et, au bout de quelque temps, la liqueur abandonne des cristaux de pyrophosphate de chaux. Si on verse le chlorure de calcium dans le

pyrophosphate de soude additionné d'acide acétique, il se forme aussitôt un précipité cristallin très-peu soluble dans l'acide acétique ; loin de favoriser sa solubilité, la chaleur la diminue, et il suffit de chauffer une dissolution acétique de pyrophosphate de chaux pour que ce sel se dépose. Ce fait a déjà été observé par M. Mitscherlich.

C'est ce précipité cristallin, formé dans le sein d'une liqueur renfermant de l'acide acétique, que M. Baer a analysé; il exprime ses résultats par la formule $PhO^5,2CaO+4HO$.

En versant une dissolution de chlorure de calcium dans un excès de pyrophosphate de soude, l'auteur a obtenu un précipité volumineux qui, jeté sur un filtre, s'est pris, pendant la nuit, en masse cristalline; le liquide qui avait passé était alcalin et renfermait également quelques cristaux, tandis que les eaux mères surnageant une portion du précipité non filtré et qui avait subi la même transformation, possédaient une réaction neutre.

Cette combinaison cristalline renferme deux bases, ainsi que l'indique la formule $PhO^5,CaO,NaO+4HO$, que l'auteur lui attribue sur la foi de quelques déterminations qui, de son propre aveu, sont loin de s'accorder avec les nombres fournis par le calcul. Cependant cette formule est corroborée par l'analyse d'un pyrophosphate obtenu en versant du chlorure de calcium, goutte à goutte, dans une dissolution bouillante de pyrophosphate de soude qu'on agitait constamment.

M. Baer a encore préparé quelques pyrophosphates doubles à base de soude et de baryte, de soude et de chaux ou de strontiane, de magnésie ou d'oxyde d'argent; la composition complexe qu'il leur attribue indique évidemment des mélanges. Il les a obtenus en versant dans une dissolution bouillante de pyrophosphate de soude une dissolution de chlorure de calcium, de nitrate de strontiane ou de sulfate de magnésie, avec la précaution d'agiter constamment, et en ayant soin de conserver au liquide surnageant sa réaction alcaline.

Tous ces précipités se décomposent par l'eau, qui leur enlève tout le pyrophosphate de soude, et il n'y a d'autres moyens, pour les laver complétement, que de faire usage d'une dissolution de pyrophosphate de soude.

Voici les formules que M. Baer déduit de ses analyses :

Sel de baryte et de soude		$6(PhO^5,2BaO), PhO^5,2NaO+6HO$.
» de strontiane	»	$6(PhO^5,2SrO), PhO^5,2NaO+18HO$.
» d'argent	»	$6(PhO^5,2AgO), PhO^5,2NaO+4HO$.

Les résultats analytiques obtenus avec le sel à base de magnésie et de soude ne se prêtent pas même à une interprétation.

58. — Sur le chloride arsénieux et sur les arsénites; par M. Pasteur (*Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris, le* 20 *août* 1847).

Le sujet de cette thèse est multiple ; il porte sur les acides amidés, sur un groupe particulier d'arsénites et sur l'isodimorphisme des acides arsénieux et antimonieux.

Dans la première partie de son travail, M. Pasteur met à l'épreuve un des points de la théorie de M. Laurent sur les acides amidés, théorie qui s'était tue, jusque-là, sur le rôle que jouent, en présence de l'ammoniaque, les chlorures volatils anhydres.

En faisant arriver, dans un ballon contenant du chlorure d'arsenic desséché, du gaz ammoniac sec, la température du chlorure ne tarde pas à s'élever, tandis qu'il se transforme en une matière blanche, pulvérulente, non cristallisée, inodore, qui possède, d'après M. H. Rose, la composition

$$Cl^6As^2 + 7AzH^3.$$

Si on prend cette formule pour produit direct, on arrive à l'équation

$$Cl^6As^2Az^7H^{21} = 2(ClAsAzH) + 4(ClAzH^4) + AzH^3.$$

Une réaction semblable se passe quand on traite le chlorure de phosphore par l'ammoniaque. M. Pasteur pense donc que, dans la décomposition du chlorure d'arsenic, il se forme un mélange de sel ammoniac et de chlorarsénimide.

Une preuve en faveur de cette opinion, c'est que si l'on chauffe la matière dans un tube, il se dégage d'abord de l'ammoniaque, puis toute la matière se sublime ; mais il est très-facile d'apercevoir, surtout dans les parties sublimées en dernier lieu, beaucoup de petits cristaux cubiques qui ne sont autre chose que du sel ammoniac. La partie qui se sublime en premier lieu serait un mélange de chlorarsénimide et de sel ammoniac. La différence de volatilité de ces substances, quoique réelle, n'est pas assez grande pour qu'on puisse espérer d'isoler, par ce moyen, le chlorarsénimide à l'état de pureté parfaite.

Traité par l'eau bouillante, le chlorure d'arsenic ammoniacal se

détruit complétement en donnant lieu d'abord à un dégagement d'ammoniaque, tandis qu'il reste en dissolution ou qu'il se précipite de l'acide arsénieux, du sel ammoniac.

Traité au contraire par l'eau, à la température ordinaire ou à une douce chaleur, la masse s'échauffe, en même temps que de l'ammoniaque se dégage. La liqueur, abandonnée au refroidissement et à l'évaporation spontanée, donne un dépôt cristallin fortement adhérent aux parois du vase, composé de tables hexagonales régulières auxquelles M. Pasteur assigne la formule

$$ClAs^2AzH^5O^7$$

qui renferme les éléments de 1 équivalent de chlorarsénimide, de 1 équivalent d'acide arsénieux, et de 4 équivalents d'eau.

On peut encore le considérer comme un arsénite acide d'ammoniaque renfermant 2 équivalents d'acide arsénieux, dont 1 serait de l'acide arsénieux chloré. M. Pasteur promet pour plus tard les tentatives qu'il a faites pour isoler le composé ClO^2As.

Quoi qu'il en soit, si on traite cette combinaison ammoniacale par de l'ammoniaque concentrée, elle se prend immédiatement en une masse dure, composée de tables hexagonales allongées qui ne sont autre chose que de l'arsénite d'ammoniaque, AsO^3,AzH^4O; ce sel, qu'on ne connaissait pas jusqu'à ce jour, est très-instable, et perd, très-rapidement, toute son ammoniaque.

Quand on verse de l'ammoniaque concentrée sur de l'acide arsénieux, cet acide se prend immédiatement en une masse dure et adhère fortement aux parois du vase, en même temps que la température s'élève. Cette masse est de l'arsénite d'ammoniaque cristallisé en prismes obliques à base rectangulaire.

Ce sel donne, avec le nitrate d'argent, un précipité jaune clair d'arsénite $AsO^3,2AgO$, et la liqueur surnageante est acide; ce qui fait que, peu à peu, le précipité disparaît.

M. Pasteur n'a pas pu obtenir d'arsénite d'ammoniaque cristallisé renfermant 2 équivalents d'ammoniaque pour 1 équivalent d'acide.

Arsénites de potasse. — Quoique les traités de chimie ne parlent que de l'arsénite de potasse, $AsO^3,2KO$, il n'en existe pas moins plusieurs. Lorsqu'on traite à froid une dissolution de potasse par l'acide arsénieux en excès, la température s'élève un peu, et l'on obtient un liquide huileux qui ne cristallise pas, et qui donne, avec

le nitrate d'argent, un précipité jaune, pourvu que les liqueurs soient assez étendues. Le précipité est plus ou moins blanc, selon qu'il y a plus ou moins d'acide arsénieux qui se précipite en même temps.

Comme la liqueur devient fortement acide, on peut prévoir que le sel formé ne sera pas $AsO^3,2KO$, mais bien AsO^3,KO; c'est ce que l'expérience confirme.

Si on traite, en effet, par l'alcool la liqueur filtrée, obtenue en saturant à froid la potasse par l'acide arsénieux, elle devient visqueuse et filante comme une huile épaisse rendue opaque et blanche par l'interposition d'une foule de gouttelettes d'alcool qui disparaissent peu à peu; au bout de quelques jours le liquide s'est éclairci, et l'on aperçoit sur les parois du vase une foule de prismes droits rectangulaires, inaltérables à l'air, mais susceptibles néanmoins d'absorber un peu d'humidité. M. Pasteur leur attribue la formule

$$2AsO^3 + KO,2HO.$$

En faisant bouillir pendant plusieurs heures une dissolution faite avec 1 équivalent de ce sel et de carbonate de potasse, l'acide carbonique se dégage et il reste un produit peu soluble dans l'alcool. Agité plusieurs fois avec ce liquide, il fournit une matière sirupeuse renfermant de l'arsénite AsO^3,KO.

Chauffé dans un tube fermé, ce sel ne dégage pas d'acide arsénieux comme le fait le sel à 2 atomes de base : avec le nitrate d'argent, il donne un précipité jaune d'arsénite $AsO^3,2AgO$, et la liqueur qui se précipite est acide.

Si, à la dissolution de l'arsénite $2AsO^3+KO$, $2HO$, on ajoute de la potasse, et qu'on précipite la liqueur visqueuse par l'alcool, on enlève l'excès de potasse, et après plusieurs lavages à l'alcool, il reste un sel très-soluble formé de AsO^3, $2KO$.

On pourra dire des arsénites de soude tout ce qui vient d'être dit des arsénites de potasse; il n'y a que cette exception, que le sel acide n'est pas cristallisable comme le sel correspondant de potasse.

Il résulte de ces faits qu'il existe au moins deux types d'arsénites :

$$AsO^3,MO \text{ et } AsO^3,2MO.$$

Isodimorphisme de l'acide arsénieux et de l'oxyde d'antimoine. — Ce fait est mis hors de doute depuis longtemps. Par la sublimation,

on obtient les deux composés en prismes droits rhomboïdaux ; l'oxyde d'antimoine natif, que M. Beudant appelle *exitèle*, possède également cette forme. L'autre forme est celle de l'octaèdre régulier qui se produit, pour l'acide arsénieux, par la condensation subite de sa vapeur, ou par dépôt lent dans sa dissolution aqueuse. C'est également par sublimation que M. Mitscherlich a obtenu de l'oxyde d'antimoine en octaèdres réguliers; ces cristaux se produisent encore, d'après ce dernier chimiste, quand on abandonne à elle-même, en vase clos, une dissolution d'oxyde d'antimoine dans de la potasse bouillante. De même, en versant du carbonate de soude dans du chlorure d'antimoine, ou de la potasse, de la soude ou de l'ammoniaque dans de l'émétique, on obtient, suivant M. Mitscherlich, des octaèdres microscopiques. Or, en appliquant l'un de ces derniers procédés à l'acide arsénieux, M. Pasteur a réussi à obtenir cet acide cristallisé en prismes rhomboïdaux ; pour cela il a saturé une dissolution bouillante de potasse par l'acide arsénieux, puis il a traité la liqueur sirupeuse par l'eau ; il se dépose ainsi des cristaux microscopiques de diverses formes, mais qui toutes se laissent ramener à un prisme rhomboïdal.

59. — Sur les nitrites ; par M. Fischer (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIV, p. 115). — **Même sujet ;** par M. J. Nicklès (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 244).

Nitrite de potasse. — Ce sel se prépare ordinairement par la calcination du nitrate ; M. Fischer ajoute quelques précautions qui permettent de le débarrasser plus facilement de la potasse et du nitrate de potasse. Pour cela il neutralise par l'acide acétique étendu les eaux mères provenant d'une première cristallisation du nitrate calciné et dissous, puis il ajoute de l'alcool à 90 pour 100. Au bout de quelques heures il se sépare du salpêtre et il se forme deux couches de liquide, l'une huileuse, c'est une dissolution aqueuse de nitrite de potasse ; l'autre alcoolique, qui renferme l'acétate. Placé sous une cloche sur de l'acide sulfurique, le nitrite se prend lentement en cristaux mal définis et très-déliquescents.

Il est insoluble dans l'alcool, ses dissolutions aqueuses sont colorées en jaune ; il en est de même des autres nitrites alcalins ou terreux.

Le *nitrite de soude* se prépare comme le précédent, et l'opération est plus productive ; mais sa purification est plus difficile, car il ne

se forme qu'une seule couche avec l'alcool, et cette couche renferme du nitrate et de l'acétate. Il faut donc évaporer la dissolution alcoolique à siccité, et exposer le résidu à l'air; le nitrite se liquéfie peu à peu, tandis que les autres sels restent intacts.

Au lieu de neutraliser par l'acide acétique et d'introduire ainsi un élément étranger dans la dissolution, M. Nicklès neutralise simplement par l'acide nitrique très-faible et versé goutte à goutte; après les premières cristallisations, et quand il ne se dépose plus rien, M. Nicklès ajoute à la dissolution potassique de l'alcool, qui achève la séparation du nitrate. La dissolution huileuse du nitrite est ensuite évaporée dans le vide.

De même que M. Fischer, il sépare le nitrite de soude du nitrate en exposant le mélange salin à l'air humide.

Le nitrite de soude cristallise plus facilement que celui de potasse; il est moins déliquescent que ce sel, dont il diffère encore par sa solubilité dans l'alcool.

Pour obtenir le nitrite de baryte, M. Fischer se sert de l'alcool, dans lequel le nitrate est insoluble. Ainsi, après avoir suivi la marche connue, il ajoute de l'alcool à la dissolution qui renferme à la fois du nitrate et du nitrite; le nitrate se précipite aussitôt, le nitrite cristallise plus tard.

Ici, encore, on peut se dispenser de l'emploi de l'alcool, et M. Nicklès a obtenu de très-beaux cristaux de nitrite de baryte en séparant les deux sels par simple cristallisation.

Ces cristaux renferment 1 équivalent d'eau; ils se représentent donc par

$$AzO^3,BaO + HO.$$

Ce nitrite peut se produire sous deux formes, à l'état de prismes hexagonaux et à l'état de prismes courts de 71° appartenant au système rhomboïdal droit. Il est inaltérable à l'air.

Les prismes observés par M. Nicklès sont modifiés par des dodécaèdres pentagonaux à triangles isocèles; les faces dodécaédriques forment entre elles un angle de 120°, et l'une quelconque de ces faces coupait la face prismatique correspondante sous un angle de 162° 10′.

Le *nitrite de strontiane* se prépare comme le précédent. Cependant il est bon de concentrer davantage la dissolution alcoolique pour séparer plus complétement le nitrate.

Ce nitrite cristallise en aiguilles fines groupées en éventail; il est déliquescent.

Le *nitrite de chaux*, ainsi que tous ceux qui vont suivre, ont été préparés avec le nitrite d'argent, et M. Fischer ajoute que c'est le seul procédé qui lui ait fourni des produits purs. Pour cela il précipite par l'eau de chaux la dissolution bouillante du nitrite d'argent; l'oxyde d'argent se sépare, mais il reste toujours un peu d'argent en dissolution, quoiqu'on ait employé un excès de chaux. On élimine cette dernière par un courant d'acide carbonique; l'argent est éloigné par l'hydrogène sulfuré. Ce sel cristallise en prismes déliquescents insolubles dans l'alcool anhydre.

Le *nitrite d'ammoniaque* s'obtient en triturant du chlorure ammonique avec du nitrite d'argent en léger excès. Il forme des aiguilles inaltérables à l'air, très-solubles dans l'eau.

Le *nitrite de magnésie* s'obtient en faisant bouillir le nitrite d'argent avec l'oxyde de magnésium; on ne peut l'évaporer que sur l'acide sulfurique; il se réduit alors en masse lamelleuse, déliquescente et insoluble dans l'alcool anhydre.

Le *nitrite d'argent* peut se produire au moyen d'un nitrite alcalin et du nitrate d'argent; il se précipite aussitôt. Il cristallise en prismes de 59° qui appartiennent à un des systèmes obliques; on peut l'obtenir en longues aiguilles quand on abandonne à elle-même la dissolution aqueuse préparée à une température élevée.

Il se dissout environ dans 300 parties d'eau bouillante; il est insoluble dans l'alcool; la lumière, les matières organiques le réduisent facilement.

Nitrite double d'argent et de potasse. — Il se produit facilement quand à la dissolution de nitrate d'argent on ajoute celle d'un nitrite. Le précipité qui se forme se redissout dans un excès de nitrite alcalin. Si la dissolution est saturée, la cristallisation s'opère immédiatement : elle ne peut être chauffée qu'à 40°.

Ce sel cristallise en tables rhomboïdales d'environ 50°, modifiées par un prisme horizontal de 53°. Ce prisme est parfois prédominant, ce qui donne au sel un tout autre aspect.

Inaltérable à l'air, le nitrite double en question se décompose légèrement pour peu qu'on chauffe; à une température plus élevée il se produit de l'argent métallique et des vapeurs nitreuses. L'eau le décompose dans ses deux sels composants; c'est pour cela que ce nitrite double ne peut se former qu'avec des dissolutions très-concentrées.

Le nitrite d'argent forme également des sels doubles avec les autres nitrites alcalins et terreux.

Nitrite de protoxyde de palladium et de potasse. — Il se forme dans les mêmes circonstances que le précédent; il se précipite immédiatement quand on fait usage de dissolutions concentrées, et constitue ainsi une poudre cristalline blanche; si les dissolutions sont étendues, on obtient de beaux cristaux jaunes qui peuvent être soit des prismes de 61° $\frac{1}{2}$ avec des faces obliques, soit des tables rhomboïdales du système oblique non symétrique, soit, enfin, des prismes rouges, hexagonaux de 60°. Ces deux dernières espèces de cristaux sont inaltérables à l'air, les premiers sont efflorescents.

Très-soluble dans l'eau il se décompose à chaud, comme le nitrite double d'argent.

Nitrite de plomb, $AzO^3,PbO + HO$. — On connaît un nitrite de plomb qui est cristallisé en octaèdres réguliers comme le nitrate. Ce dernier est anhydre, et le nitrite a également été considéré comme tel, fait qui a souvent été invoqué par les antagonistes de l'isomorphisme. Mais M. Nicklès s'est assuré que ce nitrite renferme de l'eau, et que cette eau s'y trouve juste dans la proportion de 1 équivalent; de sorte que cet isomorphisme peut se concevoir, jusqu'à un certain point, en admettant une espèce de remplacement de l'oxygène par l'hydrogène.

$$\left.\begin{matrix} AzO^4 \\ O \end{matrix}\right\} PbO \text{ deviendrait ainsi.....} \left.\begin{matrix} AzO^4 \\ H \end{matrix}\right\} PbO.$$

Nitrite de plomb et de potasse. — M. Fischer le prépare comme les sels doubles qui précèdent. Ce nitrite cristallisé en prismes à 6 pans appartenant au système rhomboïdal oblique, symétrique, est d'un beau jaune et se dissout facilement dans l'eau.

Le *nitrite de nickel et de potasse* constitue de beaux petits octaèdres brun rouge, assez solubles dans l'eau; ce liquide se colore en vert et abandonne de nouveau le sel avec la même couleur rouge. La dissolution perd cette propriété pour peu qu'on chauffe. Il se prépare comme les précédents; cependant on ne réussit pas toujours.

Nitrite de cobalt et de potasse. — Ce sel se prépare le mieux de tous; il se précipite immédiatement dès qu'on met les dissolutions en contact, et constitue une poudre jaune, amorphe, insoluble dans l'eau; il se décompose à chaud comme les précédents, avec la différence qu'il reste du protoxyde de cobalt.

M. Fischer propose donc l'emploi du nitrite de potasse comme moyen de distinguer le cobalt du nickel; ce réactif est en effet très-sensible; $\frac{1}{1000}$ est encore reconnaissable par le nitrite de potasse, et au bout de quelques heures le précipité se forme dans une dissolution contenant $\frac{1}{3000}$ de cobalt.

60. — Sur quelques chlorures doubles de la série magnésienne; par M. Hautz (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 280).

Chlorure de magnésium et d'ammonium

$$2(ClMg) + ClAzH^4 + 12HO.$$

Fourcroy a déjà parlé de cette combinaison; cependant M. Hautz n'a pas réussi à le préparer d'après le procédé de ce chimiste; il a donc suivi les indications de M. Pfaff, suivant lesquelles il faut dissoudre la magnésie dans l'acide chlorhydrique, et ajouter à cette dissolution, étendue d'eau, un excès d'ammoniaque; le sel double se dépose en cristaux qui appartiennent au système oblique non symétrique.

A 100°, il perd 4 équivalents d'eau; il est déliquescent et très-soluble dans l'eau.

Par sa composition, il correspond avec le chlorure double de magnésium et de potassium que M. Marcet a obtenu en évaporant, avec précaution, les eaux mères de l'eau de la mer et que M. Liebig a également observé dans les eaux mères de la saline de Salzhausen.

Chlorure de nickel et d'ammonium $2(ClNi) + ClAzH^4 + 12HO$.

En saturant, d'un côté, deux parties d'acide chlorhydrique avec du protoxyde de nickel, et d'un autre côté une partie du même acide avec de l'ammoniaque, on obtient, en réunissant les liqueurs et en évaporant lentement, de beaux cristaux verts de même composition que le sel de magnésie; il cristallise, comme lui, dans le système du prisme oblique non symétrique.

La méthode indiquée dans le temps par Tupputi fournit aussi des cristaux; ce sont des hémitropies étoilées formées de tétraèdres, qui ne présentent pas de composition constante, parce qu'elles renferment toujours des quantités variables de chlorure de nickel libre.

Chlorure de cobalt et d'ammonium $2(ClCo) + ClAzH^4 + 12HO$.

On voit que la composition de ce sel est la même que celle des deux précédents; cependant il cristallise dans le système oblique symétrique. Il s'obtient comme celui de nickel, quoique avec plus de difficultés. Il est très-soluble dans l'eau et se liquéfie à l'air humide.

Les chlorures doubles qui suivent diffèrent des précédents par l'eau et par la forme cristalline. A 100° ils perdent tous 3 équivalents d'eau.

Ce sont:

Le *chlorure de manganèse et d'ammonium*

$$2(ClMn) + ClAzH^4 + 4HO.$$

Le *chlorure de zinc et d'ammonium* $2(ClZn) + ClAzH^4 + 4HO$.

Le *chlorure de cuivre et d'ammonium* $2(ClCu) + ClAzH^4 + 4HO$.

Ils cristallisent, tous les trois, dans le système oblique symétrique, et se préparent comme les précédents.

Le sel de cuivre se dissout dans 2 parties d'eau.

Autre chlorure de zinc et d'ammonium $ClZn + ClAzH^4 + HO$.

En neutralisant 2 parties d'acide chlorhydrique avec du carbonate de zinc, en ajoutant ensuite 1 partie d'acide chlorhydrique et neutralisant le tout par l'ammoniaque, il se dépose de belles lames brillantes solubles dans une demi-partie d'eau.

61. — Sur la fabrication de la soude artificielle; par M. Unger (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVII, p. 78).

Dans ce nouveau travail, qui fait suite aux deux premiers mémoires déjà analysés dans l'*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 61, M. Unger se propose d'examiner ce que deviennent le sulfate de soude, la craie et le charbon, quand, mélangés intimement, ils sont exposés à une température croissante. Il démontre que, par la simple calcination, ce mélange ne se transforme point en soude brute et que, seule, *la vapeur d'eau* rend cette tranformation possible.

Suivons l'auteur dans ses démonstrations. Il se demande d'abord quel est le changement que le mélange éprouve à une température croissante.

Un mélange de 100 parties de sulfate de soude anhydre, de 100 parties de craie et de 55 parties de charbon de hêtre, fut exposé, pen-

dant 1 heure, dans un creuset couvert, à une température assez voisine de la fusion de l'argent.

Il porta également d'autres portions du même mélange à des températures de plus en plus élevées.

Le charbon ayant été employé à l'état de poudre très-fine, aucune de ces masses ne fut fondue; elles offraient toutes le même aspect.

Voici la marche analytique suivie par M. Unger : 15 grammes du mélange furent traités par 300 centimètres cubes d'eau froide; au bout d'une heure, les sels de soude s'étant dissous, la dissolution fut divisée en 3 parties égales.

La première partie fut mise à bouillir pendant 5 minutes avec de l'argent réduit. Si l'argent est devenu noir, on le sèche à 100 degrés, on le pèse, puis on chasse le soufre qu'on dose par différence. La réaction de l'argent implique, d'après l'auteur, la présence du bisulfure de sodium S^2Na, car le monosulfure ne noircit pas l'argent.

Le liquide séparé du sulfure d'argent est ensuite traité bouillant par l'oxyde de cuivre, afin de transformer le sulfure de sodium en soude; puis on filtre et on neutralise par un acide sulfurique dont 10 centimètres cubes saturent 1 gramme de carbonate de soude sec. En divisant par 10 le degré lu sur la burette, on obtient en grammes la quantité de carbonate de soude que la liqueur contiendrait si, à côté du carbonate de soude, il y avait encore eu de la soude caustique et du sulfure de sodium transformés en carbonate de soude.

La seconde partie de la dissolution fut agitée avec un excès de chlorure d'argent qui transforma le sulfure de sodium en sel marin. Le carbonate de soude et la soude caustique demeurent intacts, tant qu'on ne chauffe pas. Mais s'il y a de l'hyposulfite de soude, une portion d'argent reste en dissolution à l'état de chlorure. Après avoir filtré, on neutralise comme précédemment; la quantité d'acide employé, divisée par 10, indique combien la dissolution renfermerait de grammes de carbonate de soude, si, à côté de ce sel, la soude caustique avait été transformée en carbonate.

Pour doser l'hyposulfite de soude, on précipite le liquide neutre par le sulfure de sodium. Le sulfure d'argent qui en résulte, indique le soufre en combinaison. 1 équivalent d'argent correspond à 1 équivalent d'hyposulfite de soude.

Enfin, la troisième partie de la liqueur fut traitée à l'ébullition

par de l'oxyde de cuivre ; le liquide filtré fut précipité par le chlorure de barium, et la liqueur limpide saturée par de l'acide chlorhydrique, dont 10 centimètres cubes pouvaient saturer 1 gramme de carbonate de soude sec. Le degré de la burette apprenait ensuite le nombre de grammes de carbonate de soude que la liqueur contiendrait si la soude et le sulfure de sodium avaient été transformés en carbonate.

Par ce moyen, le dosage des sels de soude exige au plus 3 heures.

Voici maintenant, en 100 parties, les résultats de l'analyse : la suite des nombres I, II, III, etc., indique la progression des températures.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbonate de soude.....	10,8	14,2	25,8	14,0	7,0	0,2
Soude.....	0,5	0,7	1,9	7,0	7,0	8,3
Sulfure de sodium.....	0,3	0,6	0,9	6,9	11,8	15,8
Bisulfure de sodium.....	»	»	0,1	»	»	»
Hyposulfite de soude....	»	»	0,4	0,6	0,9	1,6
Sulfate de soude.....	26,5	23,2	10,3	3,5	3,2	1,6

Comme ce tableau n'explique pas si les quantités de soude caustique et de carbonate de soude préexistaient, puisqu'une partie de la réaction n'a dû s'opérer que pendant le traitement par l'eau sous l'influence de la chaux vive, M. Unger établit par d'autres expériences que les mélanges calcinés ne renfermaient pas de soude caustique.

Le tableau précédent devient donc :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbonate de soude.....	10,8	15,4	29,0	26,0	19,0	14,4
Monosulfure de sodium..	0,3	0,6	0,9	6,9	11,8	15,8
Hyposulfite de soude....	»	»	0,4	0,6	0,9	1,6
Sulfate de soude..	26,5	23,2	10,3	3,5	3,2	1,6

On peut objecter que le sulfure de sodium se forme en présence de l'eau par l'action de la soude caustique sur le sulfure de calcium. M. Unger s'est assuré qu'en traitant le sulfure de calcium par un excès de soude caustique, le quart de cette dernière se transforme en sulfure. Cette réaction secondaire n'influe donc pas sur les rapports des produits obtenus.

Action de la vapeur d'eau. — En versant de l'eau sur le mé-

lange indiqué et chauffé au rouge, il se dégage une grande quantité d'hydrogène. Si on continue l'aspersion jusqu'à ce que le mélange soit humide, on trouve dans l'intérieur une couche mince de carbonate de soude recouvrant une masse intacte et riche en sulfure de sodium.

En calcinant vivement un mélange à soude et en exposant la masse refroidie à un courant de vapeur d'eau, on trouve également du carbonate de soude là où la matière s'est maintenue dans de certaines limites de températures.

Ces limites ont été déterminées à l'aide de certains alliages. Il se forme de la soude brute depuis la température de fusion d'un alliage formé de 1 partie d'étain et de 9 parties d'argent, jusqu'à celle, plus basse, de parties égales de ces deux métaux.

M. Unger démontre ensuite que la vapeur d'eau agit, comme vapeur d'abord, et ensuite par les produits gazeux, auxquels elle donne naissance. Il prouve que, sous l'influence de la vapeur d'eau, le sulfure de calcium perd une partie de son soufre à l'état d'hydrogène sulfuré.

$$4CaS + HO = 3CaS, CaO + SH.$$

D'où résulte du carbonate de chaux, par l'intervention de l'acide carbonique.

On pourrait croire que l'action simultanée de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique produirait un effet analogue sur le sulfure de sodium; M. Unger ne pense pas qu'il en soit ainsi.

L'auteur rattache à ce travail plusieurs expériences qu'il a été conduit à faire dans le courant de ses recherches. Nous en avons déjà mentionné quelques-unes. Il prouve que le sulfate de chaux, calciné, se réduit dans un courant d'hydrogène, et qu'il en est de même du plâtre calciné sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau qui a préalablement traversé une colonne de charbon incandescent; il prouve encore que le sulfure de calcium réduit l'acide carbonique en oxyde de carbone.

M. Unger ajoute : « Les fabricants considèrent comme établi qu'une soude brute ne devient parfaite que quand, retirée du four, elle a pu se refroidir lentement en grandes masses. Avant leur solidification ces masses dégagent beaucoup de gaz combustibles, et après le refroidissement on trouve dans les pores une grande quantité

d'ammoniaque, ce qui prouve que l'influence de l'eau continue à s'exercer même sur une soude qui a quitté le four; et comme la masse se trouve dans les conditions nécessaires à la transformation en carbonate des derniers restes du sulfure de sodium, l'opinion, ci-dessus énoncée des fabricants, mérite une entière créance. »

62. — Sur la présence de l'iodure de sodium dans différents échantillons de sel gemme; par M. O. Henry (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XIV, p. 245).

L'auteur se demande d'où provient l'iodure de sodium existant dans plusieurs eaux minérales, celles de Vichy, d'Hauterive, de Cassel, de Néris, de Bagnères, etc. On sait que l'iode ne se trouve pas dans les terrains où ces eaux prennent source : ce serait dans les bancs de sel gemme, suivant M. O. Henry, que ces eaux puiseraient leur principe iodique. Cette vue l'a conduit à rechercher l'iode dans plusieurs sels gemmes de localités très-diverses : il est parvenu à le rencontrer en agissant sur les dernières eaux mères qui proviennent de la cristallisation de ces sels, et en y ajoutant un peu de potasse très-pure avant d'évaporer complétement et de calciner le résidu des eaux mères. Sans cette addition de potasse, l'iodure de sodium est décomposé par la chaleur et laisse échapper son iode.

63. — Nouvelle combinaison de l'acide borique avec la soude; par M. Bolley (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVIII, p. 122).

On connaît trois combinaisons entre l'acide borique et la soude ; ce sont : BO^3,NaO ; $2BO^3,NaO$; $6BO^3,NaO$, et évidemment il manque un terme, $4BO^3,NaO$, que M. Bolley vient en effet de trouver.

Tous les chimistes ont observé qu'en versant une dissolution de borax dans une dissolution de sel ammoniac il se dégage de l'ammoniaque ; c'est cette observation qui constitue le point de départ du travail de M. Bolley.

On fit dissoudre dans l'eau un mélange formé de 2 équivalents de borax pour 1 équivalent de sel ammoniac et on fit bouillir; il se dégagea beaucoup d'ammoniaque d'abord, mais le dégagement cessa quand la dissolution fut concentrée; il recommença dès qu'on ajouta de l'eau.

Abandonnée à l'évaporation, toute la dissolution laisse d'abord déposer du borax; plus tard il s'y forme, quoique difficilement, des croûtes salines qui ne renferment presque pas de chlore; elles sont dures, limpides et brillantes.

C'est ce sel qui constitue le terme qui manquait à la série; sa formule est en effet $4BO^3,NaO+10HO$.

Chauffé, ce sel ne se boursoufle pas autant que le borax; à la température ordinaire, il se dissout dans 5 ou 6 parties d'eau.

La dissolution aqueuse de ce borate agit sur les sels métalliques absolument comme le borax ordinaire, et les précipités obtenus dans l'un et l'autre cas possèdent la propriété de perdre de l'acide borique par les lavages.

Enfin, M. Bolley se sert de la propriété du borax de décomposer le sel ammoniac pour expliquer la formation de l'acide borique dans la nature ; il a en effet constaté que l'action décomposante en question ne revient pas seulement à l'acide borique, mais encore à la boracite et au datolite, etc.; il suffit donc qu'en présence d'un composé pareil il se trouve du sel ammoniac pour que l'acide borique se sépare ; car avec un excès de sel ammoniac, le borate de soude se décompose entièrement en acide borique et en chlorure de sodium.

Cette hypothèse est certes plus plausible que celle de M. Payen, d'après laquelle l'acide borique proviendrait de la décomposition d'un sulfure de bore par les eaux de la mer.

64. — Sur le phosphure de chaux; par M. Paul Thénard (*L'Institut*, n° 738, p. 64).

Il résulte de cette note que la première formule donnée par M. Paul Thénard pour la constitution du phosphure de chaux n'est pas exacte : lorsqu'on soumet la chaux à l'action des vapeurs de phosphore jusqu'à ce que son poids n'augmente plus, elle en fixe une quantité qui s'accorderait avec la formule $Ph^4,(CaO)^7$.

65. — Sur le dosage de l'acide pyrophosphorique, et sur la composition des phosphates calcaires; par M. Raewsky (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 205).

Il résulte, dit l'auteur, des observations diverses signalées dans ce mémoire :

1° Que l'acide pyrophosphorique peut être dosé par le même

procédé que l'acide phosphorique, à cette différence toutefois qu'il doit être précipité par l'alun de fer ammoniacal, et non par l'acétate de fer neutre, comme l'est l'acide phosphorique;

2° Que le phosphate de chaux artificiel, que les chimistes ont appelé phosphate de chaux des os, a la formule $PhO^5,3CaO$, au lieu de celle admise $8CaO,3PhO^5$ par Berzelius;

3° Que le phosphate de chaux des os *naturel* ne saurait avoir la même formule que celui qu'on obtient artificiellement selon la méthode de Berzelius, attendu que certains os, qui ne sont pas de phosphate pur, ont donné à l'analyse plus d'acide phosphorique que le phosphate dit *des os* (en admettant toutefois la formule $PhO^5,3CaO$);

4° Que le biphosphate de chaux du commerce est le plus souvent souillé de phosphate de fer, dont on peut le purifier aisément; que ce sel a réellement la formule $PhO^5,CaO,2HO$, adoptée par les chimistes;

5° Que le biphosphate de chaux est, comme on l'a dit, décomposé par l'alcool en un phosphate de chaux et en acide libre; mais que le phosphate de chaux isolé n'est pas, comme on le croit, un sel neutre, mais bien un phosphate nouveau ayant pour formule $2PhO^5,3CaO,4HO$;

6° Enfin, que le phosphate obtenu par double échange entre le chlorure de calcium et le phosphate de soude, présente des différences de composition suivant la manière dont on a employé les réactifs; que le précipité produit en versant le chlorure de calcium dans le phosphate de soude a pour formule $PhO^5,2CaO,4HO$, tandis que le sel provenant de l'action du phosphate de soude sur le chlorure de calcium a pour formule $PhO^5,2CaO,5HO$, composition qui diffère de la première par 1 équivalent d'eau de combinaison.

66. — De la solubilité du phosphate des os dans la solution aqueuse de chlorure de sodium et de quelques sels; par M. Lassaigne (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. IV, p. 599).

Le phosphate de chaux des os peut se dissoudre, de 15° à 20°, dans de l'eau salée chargée d'un douzième de chlorure de sodium. Cette quantité est évaluée par M. Lassaigne à $0^{gr},333$ par litre d'eau salée.

La solubilité du phosphate terreux est plus grande encore dans

une solution de sel ammoniac : l'iodure et le bromure de potassium agissent aussi dans le même sens.

67. — Sur le phosphate de baryte; par M. Ludwig (*Archiv der Pharmacie*, t. CVI, p. 265).

Il règne encore quelque incertitude sur la composition des précipités que l'on obtient en mélangeant les dissolutions de chlorure de barium et de phosphate de soude ordinaire $PhO^5, 2NaO + HO + 12aq.$, ou celui qui se forme quand on verse de l'ammoniaque dans la dissolution chlorhydrique du phosphate de baryte. La connaissance de la composition de ces précipités est d'autant plus importante que dans ces derniers temps un chimiste, M. Wackenroder, avait proposé de se servir du phosphate de baryte pour doser l'acide phosphorique des cendres.

En versant, tant qu'il se forme un précipité, une dissolution saturée de chlorure de barium dans une dissolution également saturée de phosphate de soude ordinaire, il se forme le phosphate de baryte

$$PhO^5, 2BaO, HO.$$

Ce même phosphate prend encore naissance quand on verse le phosphate de soude dans le chlorure de barium.

On sait depuis longtemps que ce phosphate est soluble dans l'eau contenant du sel ammoniac, du nitrate ou du succinate d'ammoniaque, et que l'ammoniaque le précipite de sa dissolution.

M. Ludwig a déterminé le degré de cette solubilité ; il a vu que 100 parties d'une dissolution renfermant 1,2 de chlorure de sodium et 0,8 de chlorure de barium, dissolvent 0,023 de phosphate de baryte précipité récemment.

Quand on dissout ce phosphate dans l'acide chlorhydrique, et qu'on ajoute de l'ammoniaque, il se précipite une combinaison que M. Ludwig représente par

$$3(5BaO, 2PhO^5, 2aq) + ClBa.$$

La quantité de chlore est constante dans les combinaisons produites dans les mêmes circonstances.

Ce précipité est une poudre blanche, lourde, un peu soluble dans l'eau froide. L'eau bouillante en dissout davantage, et la partie dissoute ne paraît pas différer de la partie insoluble. Il est assez so-

luble dans l'eau contenant du chlorure de barium ou du sel ammoniac et de l'ammoniaque.

Il résulte de ce qui précède que l'acide phosphorique des cendres ne peut pas être dosé à l'état de phosphate, puisque la dissolution saline en retient toujours une certaine quantité. De plus, le précipité qui se forme renferme lui-même du chlore et se dissout sensiblement dans l'eau pure; enfin, la composition du phosphate chloré change elle-même avec la préparation, et dans aucun cas le précipité n'est du phosphate tribasique $PhO^5,3BaO$, comme on l'a cru.

68. — Sur l'équivalent de la magnésie; par MM. Svanberg et Nordenfeldt (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 473).

Les auteurs ont déterminé cet équivalent au moyen de l'oxalate de magnésie, qu'ils considéraient comme formé de

$$C^2O^3,MgO + 2HO.$$

Pour obtenir ce sel à l'état de pureté, les auteurs ont commencé par faire digérer, pendant plusieurs jours, avec de la magnésie, le sulfate de magnésie cristallisé; puis la dissolution fut précipitée par le carbonate de soude, et le précipité bien lavé, ayant été mis à bouillir pendant quelques jours avec une dissolution d'acide oxalique, il se forma de l'oxalate qui fut lavé sur le filtre jusqu'à ce que le quart au moins fût enlevé par les lavages.

Cet oxalate, ainsi purifié, fut séché à 105°; ensuite il fut calciné, et la calcination fut continuée jusqu'à ce que le poids du creuset restât constant au bout d'une demi-heure de calcination.

Les nombres qui résultaient de ce dosage ont été contrôlés de la manière suivante : la magnésie obtenue fut dissoute dans l'acide sulfurique très-étendu; la dissolution évaporée, on pesa le résidu légèrement calciné.

Plusieurs expériences ont conduit les auteurs à une moyenne de 254,504 pour l'équivalent de la magnésie; ce nombre diffère de celui de M. Scheerer (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 8), et certes, le procédé qui a servi à l'obtenir n'est pas à l'abri de la critique.

69. — Sur la densité de la zircone; par M. Svanberg (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 477).

Nous avons vu dans l'*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 175, à propos

d'un travail de M. Henneberg, que la densité de la zircone augmentait avec la calcination. M. Svanberg a examiné, sous ce point de vue, la zircone d'Expailly, et il a trouvé que sa densité était de 4,5211 avant et après la calcination.

M. Svanberg a encore déterminé la densité de quelques autres zircones, et il est arrivé à une relation qui paraît exister entre leurs densités; en effet, en retranchant l'un de l'autre les nombres qui expriment ces densités, on arrive à un nombre constant.

Pour abréger, nous désignerons, avec l'auteur, les différentes variétés de zircone par des lettres.

A est la zircone d'Expailly.

B, zircone de la pente sud-ouest des monts Ilmen. Densité moyenne, 4,6045.

C, échantillon de Fredirsckswaern, en Norwége. Densité, 4,531.

D, zircone de Ceylan. Densité, 4,453.

E, provient des mines de fer de Soelberg, près de Naes. Densité, 4,375.

F, originaire de la ville de Bystroem, près de Stockholm. Densité, 4,222.

G, autre variété originaire de Carthagobacken, près de Stockholm. Densité, 4,072.

En retranchant B de A, C de B, etc., on arrive toujours à un nombre qui oscille autour de 0,0765.

Entre E et F, F et G, il existe une lacune, car la différence de leur densité correspond à $2 \times 0,0765$.

Ces différences dans les densités d'un seul et même minéral rappellent ces autres différences qu'on observe dans les densités d'un seul et même sel qui a cristallisé dans des conditions différentes, telles que eaux mères, température, pression, etc.

Les récentes recherches sur les volumes spécifiques ont donné quelque importance à ces variations; la nature du milieu dans lequel le cristal s'est formé y est certainement pour quelque chose.

70. — Propriétés électriques et magnétiques de l'aluminium; par M. Woehler (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIII, p. 618). — **Même sujet;** par M. Poggendorff (*Ibid.*, p. 619).

M. Woehler, qui a constaté, il y a longtemps, que l'aluminium en poudre ne conduisait pas l'électricité, s'est assuré depuis que, réduit

en lames, ce métal était au contraire un très-bon conducteur de ce fluide.

De son côté, M. Poggendorff s'est assuré qu'il est attiré par l'aimant.

M. Faraday a constaté cette propriété sur le glucynium. Le niobium, le pelopium et le tantale sont au contraire diamagnétiques.

M. Poggendorff a vu que l'aluminium est plus électro-positif que le platine, l'argent, le cuivre, le bismuth, l'antimoine et le nickel; qu'il est, au contraire, plus négatif que le plomb, l'étain, le fer, le cadmium et le zinc; ce qui confirme l'observation déjà faite par M. Woehler, que l'aluminium ne déplace pas le plomb de ses dissolutions.

71. — Sur quelques propriétés de l'alumine; par M. Phillips (*L'Institut*, n° 768, p. 292).

M. Wittstein a remarqué que le précipité qu'on obtient avec le persulfate ou le perchlorure de fer, si on le maintient pendant longtemps dans l'eau, perd presque entièrement la propriété d'être soluble dans l'acide acétique. M. Phillips a observé un phénomène semblable avec l'alumine, dû, sans doute, à l'action des forces de cohésion. Tandis que le sesquioxyde de fer exige une ou même deux années pour produire cet effet, l'alumine éprouve partiellement ce changement dans un temps très-court; l'alumine précipitée ne prend pas toutefois une apparence cristalline, ainsi qu'il arrive, à ce que l'on croit, avec le sesquioxyde de fer cohérent. Si l'alumine précipitée est maintenue humide pendant deux jours dans la solution où elle a été précipitée, l'acide sulfurique lui-même ne la dissout pas immédiatement. L'auteur cite de nombreuses expériences à l'appui de ce fait, et montre que l'interposition de la magnésie ou de l'acide carbonique empêche l'alumine d'adhérer.

72. — Sur la densité de l'alumine, de la glucine, de la magnésie et de l'oxyde de fer; par M. H. Rose (*L'Institut*, n° 778, p. 368).

Alumine. — Il est très-difficile de prendre la densité de l'alumine artificielle, qui s'échauffe beaucoup au contact de l'eau, même lorsqu'on l'a chauffée plusieurs heures au feu de charbon de bois; peut-être forme-t-elle alors un hydrate; M. H. Rose ne donne que comme des indices le nombre de 3,87, obtenu après l'application

de la chaleur produite par une lampe à alcool, et celui de 3,725 obtenu après 6 heures d'un feu de charbon de bois. Mais lorsque l'alumine a passé par le four à porcelaine elle acquiert une densité de 3,999, qui peut être déterminée en toute certitude. Toutefois on n'y découvre pas trace de cristaux.

Les alumines naturelles, le corindon, le rubis, le saphir, ont fourni à M. Schaffgotsch des nombres presque pareils.

Glucine. — Cette base, précipitée par le carbonate d'ammoniaque, donne une poudre légère qui, chauffée sur une lampe à alcool, abandonne facilement son acide carbonique et reste légère, amorphe, difficilement soluble dans l'acide hydrochlorique. Elle ne s'échauffe pas lorsqu'on l'humecte par l'eau; elle pèse alors de 3,090 à 3,083. Exposée au feu du four à porcelaine, elle s'affaisse, prend un volume bien moindre et se présente au microscope en cristaux très-bien définis, dans lesquels on reconnaît des prismes à six pans; mais alors, chose remarquable, elle ne pèse plus que 3,021.

La glucine précipitée de sa dissolution hydrochlorique par l'ammoniaque et chauffée à la lampe à alcool, a une densité de 3,096, qui devient, au four à porcelaine, 3,027.

Si l'on calcule le volume atomique de la glucine sur cette densité, en lui supposant pour formule Gl^2O^3, on obtient le nombre 157. Ce volume est très-voisin de celui qu'on trouve pour l'alumine. Calculé au contraire sur la formule GlO, il serait 52,3.

Dans l'intention de comparer ce dernier volume avec celui d'un oxyde composé bien certainement de MO, M. H. Rose a étudié le poids spécifique de la magnésie.

Magnésie. — Il faut la faire passer par le four à porcelaine pour obtenir des résultats satisfaisants; par suite de la température élevée, le creuset de platine s'oxyde au contact de la magnésie, et celle-ci se colore en brun. Si l'on détache les parties colorées, la magnésie pure se montre au microscope composée d'une foule de cristaux; elle ne s'attaque plus par les acides qu'avec une lenteur extrême. Elle pèse 3,644 ; elle rappelle alors le périklase découvert au Vésuve par M. Sacchi, et que le protoxyde de fer colore en vert. Le périklase pèse 3,75.

Si l'on suppose que le poids atomique de la magnésie soit 258,14, et que sa densité soit 3,644, on trouve pour son volume atomique 71.

Afin d'avoir un oxyde comparable, M. H. Rose a prié M. Genth

de déterminer, avec toute la précision possible, la densité d'un oxyde de nickel cristallin NiO, découvert par M. Genth parmi les produits qui proviennent du traitement des minerais de cuivre. Cette densité a été trouvée de 6,605; ce qui conduit, pour le volume atomique de l'oxyde de nickel, au même nombre que pour la magnésie.

Peroxyde de fer. — Il ne résiste pas à la chaleur du four à porcelaine; quant à l'oxyde précipité par l'ammoniaque et chauffé sur la lampe à alcool, il pèse 5,169; soumis pendant 3 heures au feu de charbon, il pèse 5,037.

Le fer spéculaire a une densité variable de 5,191 à 5,230, ce qui correspond à un volume atomique de 191. Il en résulte que, s'il y a similitude de forme entre le corindon et le fer spéculaire, il y a dissemblance pour le volume atomique de ces deux corps.

73. — Action de l'hydrogène sulfuré sur les sels de zinc en présence d'un acide libre; par M. Riegel (*Archiv der Pharmacie*, t. CVI, p. 154).

M. Riegel a constaté que le précipité qui se dépose quand on sature d'hydrogène sulfuré des dissolutions acidulées renfermant des sels de zinc très-solubles, contient toujours une quantité assez notable du sel non décomposé.

Ainsi le précipité obtenu avec le chlorure de zinc renfermait jusqu'à 20 pour 100 de ce sel.

Celui produit par le sulfate de zinc renfermait passé 9 pour 100 de ce sulfate.

Le sulfure de zinc préparé avec l'acétate contenait environ 4 pour 100 de ce dernier.

De plus, il a constaté la présence des acides nitrique, chlorique et malique dans les précipités de sulfure obtenus avec le nitrate, le chlorate et le malate de zinc.

Le citrate de zinc et le formiate, placés dans les mêmes conditions que les sels précédents, n'ont pas donné de précipité.

74. — Analyse du fer forgé produit par cémentation avec la fonte; par M. Miller (*L'Institut*, n° 768, p. 292).

L'auteur fait remarquer qu'il y a eu une modification considérable dans le poids spécifique du fer, après qu'il a été soumis à la cémentation. On l'a forgé, et alors on a trouvé que sa densité avait

augmenté ; le fer aigre et cassant avait un poids spécifique de 7,684 ; celui qui était malléable, de 7,718. Voici en peu de mots quels ont été les résultats de l'analyse : Les quantités, tant de carbone que de silicium, sont matériellement diminuées par la cémentation, quoique la proportion de tous deux soit aussi matériellement plus grande que dans le bon fer en barres. Il paraît également que la portion du carbone, qui est insoluble dans les acides, est en partie la même, tant avant qu'après que le fer a été rendu malléable, la diminution se trouvant porter presque entièrement sur la portion du carbone qui est combinée chimiquement avec le métal, et qui, par conséquent, serait dans un état propre à se propager plus aisément dans la masse par la cémentation.

75. — Moyen de distinguer le protoxyde de fer d'avec le peroxyde à l'aide du chalumeau (*Archiv der Pharmacie*, t. CIV, p. 323).

On dissout sur un fil de platine un peu d'oxyde de cuivre dans du borax, de manière à obtenir une perle sensiblement bleue ; on ajoute ensuite la substance à essayer, réduite en poudre fine, et on chauffe avec la flamme d'oxydation jusqu'à ce que cette substance soit dissoute. Si c'est du sesquioxyde de fer, il se forme une perle limpide et bleu verdâtre ; si au contraire c'est du protoxyde de fer, la perle se couvre de taches brunes dues à du protoxyde de cuivre qui s'est formé. Cette expérience exige du reste quelques précautions.

76. — Action de l'acide nitrique sur le fer, au point de vue galvanique ; par M. Rollmann (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIII, p. 406. — **Même sujet ;** par M. Wetzlar (*Ibid.*, p. 417).

La singulière propriété du fer de devenir passif dans l'acide nitrique a exercé la sagacité de bien des physiciens ; les nombreuses hypothèses qu'on a émises à cet égard en font foi, ainsi que les explications qu'on a voulu donner de ce phénomène.

Résumons-en les plus vraisemblables. D'après M. Faraday, le fer plongé dans l'acide nitrique concentré se recouvre d'une couche d'oxyde insoluble dans l'acide nitrique de 1,35 de densité. Plus tard il a retiré cette hypothèse sans la remplacer par une autre.

Berzelius attribue la passivité du fer à une modification moléculaire ; en d'autres termes, à un effet d'allotropie.

D'après M. Millon, cette propriété serait due à du protoxyde de fer qui se formerait à la suite du contact du métal avec l'acide nitrique; MM. Ohm et Leykauf l'attribuent, au contraire, à la formation d'un nitrate insoluble.

Nous ne pouvons pas entrer dans les détails des expériences de M. Rollmann, elles sont complétement du domaine de la physique; nous ne donnerons que les résultats qui intéressent directement la chimie, et nous ajouterons qu'ils confirment les opinions de M. Faraday, de M. Millon et de MM. Ohm et Leykauf, en ce qui touche la formation, à la surface du fer, d'une couche insoluble dans l'acide nitrique. On se rapelle que M. Beetz est arrivé à une conclusion semblable (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 88).

En recueillant avec soin la couche qu'il a pu ainsi produire, M. Rollmann a été à même de s'assurer qu'elle était formée d'un oxyde de fer.

Cette couche joue le rôle d'élément électro-négatif à l'égard du fer plongé dans l'acide nitrique; elle est positive à l'égard du platine.

L'auteur a encore constaté que quand le fer sert de pôle positif, la couche d'oxyde se forme plus rapidement que quand il est au pôle négatif. C'est ce qui explique le renversement du courant, que l'on observe quand on se sert d'une pile formée d'acide nitrique, d'un fil de fer passif et d'un fil de fer ordinaire. Il en est encore de même quand on plonge, l'un après l'autre, deux fils de fer dans de l'acide nitrique concentré.

M. Rollmann n'a pu confirmer les observations de M. Martens, d'après lesquelles le fer deviendrait passif dans l'acide acétique concentré et dans l'alcool anhydre.

Malgré tous les faits qui constatent d'une manière incontestable que la passivité du fer est due à la formation d'une couche insoluble dans l'acide nitrique, M. Wetzlar, qui a fait connaître cette propriété il y a vingt ans (1) déjà, persiste à l'attribuer à un *phénomène électro-dynamique*. Le fait qu'il invoque à l'appui mérite d'être rapporté.

Le fer rendu passif par le nitrate d'argent est sans action sur le nitrate de cuivre; frotté avec du papier de verre, il reprend la propriété de décomposer le sel de cuivre, pour la perdre et pour redevenir passif par son exposition à l'air.

(1) Les premiers faits observés à cet égard sont dus à James Keir, qui les a publiés dès 1790.

M. Wetzlar décrit ensuite des expériences qui démontrent que le fer bien poli et d'un éclat brillant, est toujours couvert d'une légère couche de matière qui le rend électro-négatif à l'égard du fer qui a été frotté avec du papier de verre avant l'expérience.

Si on rapproche ce fait du rôle électrique du fer passif, signalé plus haut par M. Rollmann, l'opinion qui attribue la passivité du fer à une couche d'oxyde de fer trouve une confirmation de plus. Il en est encore de même des faits qui suivent :

En frottant avec du papier buvard humecté d'eau, une plaque de fer récemment limée, cette plaque, après qu'on l'a essuyée, devient négative à l'égard d'une autre plaque qui est de même nature que l'était la précédente avant d'avoir été humectée.

Il ne se passe rien de pareil si la plaque a séjourné, même pendant une heure, dans de l'eau.

M. Schroeder n'en a pas moins constaté, à l'aide d'un galvanomètre très-sensible, que le fer peut éprouver une modification électrique par le simple contact de l'eau et sans le secours du frottement, qui ne fait peut-être que hâter les effets.

M. Wetzlar démontre encore que le fer devient très-négatif quand on le bleuit légèrement sur une lampe à esprit-de-vin; mais, chose singulière, il devient positif quand on l'humecte d'un peu d'eau et qu'on l'essuie ensuite avec du papier buvard.

77. — Coloration bleue de la flamme du chalumeau par le fer, sous l'influence du chlore; par M. Reinsch (*Repertorium für die Pharmacie*, 3e série, t. I, p. 247).

On a souvent observé des flammes bleues analogues à celles du cuivre, se produisant pendant la combustion de la houille, quand cette dernière a perdu tous ses éléments gazéifiables et qu'elle est, par conséquent, entièrement transformée en coke. On attribuait ces flammes à de petites quantités de cuivre; cependant M. Reinsch les a observées avec de la houille qui ne renfermait pas traces de ce métal.

L'auteur s'est assuré que ces flammes sont dues à du fer et au chlore provenant du sel marin. En effet, en projetant sur du coke de petites quantités de ce sel ou du sel ammoniac, il pouvait à volonté produire ce phénomène.

Du reste, on peut s'assurer de cette réaction à l'aide du chalumeau. Pour cela, on prend un fil de fer d'un petit diamètre, on le

contourne en cercle, on le plonge dans l'acide chlorhydrique, puis on le fait sécher et on répète ces deux opérations; on le noircit ensuite dans la flamme d'une bougie et on le porte dans le dard du chalumeau.

L'expérience réussit encore, quoique d'une manière moins frappante, quand on fait fondre, au fil de platine, un minerai de fer avec le sel de phosphore, qu'on plonge ensuite la perle liquide dans de la poudre de coke, qu'on calcine légèrement pour humecter ensuite le tout avec de l'acide chlorhydrique; il apparaît aussitôt une flamme bleuâtre qui peut se produire toutes les fois qu'on humecte de nouveau la perle avec de l'acide chlorhydrique.

78. — Formation d'acide ferrique ou d'acide manganique dans l'acide phosphorique fondant; par M. Blumenau (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVII, p. 117).

Quand on dissout dans l'eau de l'acide phosphorique vitreux légèrement coloré en vert, qu'on ajoute de l'acide nitrique et qu'on évapore ensuite, il arrive un moment où la dissolution bouillante se colore en violet; cette couleur disparaît à une température plus élevée.

Cependant cette dissolution violette se conserve parfaitement au froid.

M. Blumenau, qui a fait cette observation, n'a pas fait d'expérience pour décider de la cause de cette coloration. Il pense qu'elle doit être attribuée à de l'acide ferrique ou à de l'acide manganique.

79. — Précipitation du fer par les sulfhydrates alcalins en présence de l'acide tartrique; par M. Blumenau (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVII, p. 125).

En versant du sulfhydrate d'ammoniaque dans une dissolution alcaline de tartrate de potasse renfermant du fer, la dissolution verdit sans rien précipiter; si maintenant on y verse, goutte à goutte, un acide, le précipité de sulfure de fer se forme aussitôt, et la dissolution restante ne renferme plus trace de fer.

80. — Des dangers qui peuvent résulter, dans les constructions, de l'action des dissolutions salines, notamment de l'urine sur le fer; par M. Persoz (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIV, p. 506).

Au sujet de quelques détériorations rapides du fer, l'auteur rap-

pelle l'action des dissolutions salines sur ce métal. Les sels de l'urine sont éminemment propres à le convertir en sesquioxyde. M. Persoz cite une ceinture de fer qui a fait éclater l'assise de pierre qu'elle devait consolider. L'oxyde de fer prend, en effet, un volume si considérable, qu'une barre de grille, exposée à l'action de l'urine, a doublé de volume dans l'espace de 8 ans.

81. — Sur le carbonate de protoxyde de manganèse natif; par M. Kane (*Journal fur prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 399).

On trouve cette substance en Irlande, à l'ouest du comté de Clare, à 900 pieds au-dessus du niveau de la mer, entre Scariff et Gort.

La roche qui renferme ce minéral est du grès rouge mêlé de schiste alumineux ; elle est recouverte de tourbe.

Le carbonate manganeux natif, tel que l'auteur l'a trouvé, constitue une couche épaisse de 1 décimètre ; elle est recouverte d'une couche de détritus de plus d'un demi-mètre d'épaisseur. Ce minéral n'est pas tout à fait homogène; il renferme des globules d'une substance plus pure.

Deux échantillons différents ont fourni à l'analyse les nombres suivants :

	A.	B.
Carbonate manganeux	74,55	79,94
— de chaux	traces	2,43
— de protoxyde de fer	15,01	11,04
Argile et sable	0,33	0,37
Matière organique et perte	10,11	6,22

On sait que le carbonate de protoxyde de manganèse n'a été rencontré jusqu'a ce jour qu'à l'état cristallisé.

82. — Sur les phosphates de manganèse; par M. Heintz (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIV, p. 449).

On ne connaît, en fait de combinaisons d'acide phosphorique et de protoxyde de manganèse, que le sel double décrit par M. Otto, et auquel ce chimiste attribue la formule :

$$PhO^5,2MnO + AzH^4O, 2HO.$$

Il y a encore la combinaison $PhO^5,2MnO$, qui se forme quand on verse du phosphate de soude ordinaire dans du sulfate de manga-

nèse ; mais cette formule, qui n'est pas basée sur des analyses, est inexacte d'après M. Heintz.

A la suite des tentatives de M. Herrmann (voy. plus bas) pour préparer du phosphate manganique, il arriva que le mélange de peroxyde et d'acide phosphorique fut tellement chauffé, que le premier se transforma entièrement en protoxyde. La matière qui en résulta était très-soluble dans l'eau, et elle déposa, par l'évaporation lente, de petits cristaux qui se produisent également quand on dissout dans l'acide phosphorique le précipité qui se forme à la suite de la décomposition des sels de protoxyde de manganèse par le phosphate de soude.

Ces petits cristaux sont insolubles dans l'alcool; ce liquide leur enlève de l'acide phosphorique par l'ébullition ou à froid, quand le contact est prolongé.

Au chalumeau et à la flamme extérieure, ce sel entre en fusion et forme une perle noire, ou plutôt violette très-foncée, qui dégage, au rouge, des bulles d'acide phosphorique; ce dégagement n'a pas lieu dans la flamme intérieure qui est beaucoup moins chaude; par le séjour dans cette flamme, la perle se décolore pour noircir de nouveau à la flamme extérieure.

L'analyse de ce phosphate a été faite de la manière suivante : La matière, préalablement rendue anhydre, fut fondue avec un grand excès de carbonate de soude; ensuite la masse fut traitée par de l'eau dans laquelle on a versé quelques gouttes d'alcool pour réduire l'acide manganique qui a pu se former; le liquide filtré contenant l'acide phosphorique fut dosé à l'état de sel double de magnésie; l'oxyde restant sur le filtre ne peut pas être dosé immédiatement parce qu'il retient toujours de la soude avec opiniâtreté ainsi que M. Herrmann l'a constaté, il faut donc redissoudre dans l'acide hydrochlorique et doser à l'état d'oxyde manganoso-manganique.

Les résultats analytiques s'accordent avec la formule

$$PhO^5,MnO + 4HO.$$

A 120° ce sel perd 2 équivalents d'eau; les deux autres ne se dégagent que par la calcination.

Le phosphate mentionné plus haut, et qu'on obtient par double décomposition, ne peut pas être analysé comme le précédent, car il ne se décompose pas en entier par la fusion avec le carbonate de

soude. Il faut dissoudre le sel dans l'acide hydrochlorique et précipiter par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque.

La formule de ce phosphate est

$$PhO^5,3MnO + 7HO.$$

Au chalumeau il se comporte comme le précédent, mais il fond un peu plus difficilement.

En versant dans une dissolution de sulfate manganeux aiguisée d'acide chlorhydrique, du phosphate de soude jusqu'à ce que le précipité formé ne se redissolve plus, ce précipité amorphe devient cristallin au bout d'une nuit; les cristaux possèdent la formule

$$PhO^5,2MnO,HO + 6HO.$$

Ils se forment de même quand, au lieu d'acide nitrique, on aiguise avec un autre acide.

Ces cristaux sont grenus, blancs virant au rouge; solubles dans les acides concentrés ils sont peu solubles dans l'eau.

Au chalumeau ils sont moins fusibles que les combinaisons précédentes; mais ils se comportent comme eux pour le reste.

83. — Essais pour préparer des sels de sesquioxyde de manganèse; par M. R. Herrmann (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIV, p. 303).

Les sulfates doubles de sesquioxyde de manganèse sont les seuls sels de cet oxyde que nous connaissions bien; ils ont été découverts par M. Mitscherlich et appliqués par lui à la théorie de l'isomorphisme. Quant aux sels simples, il faut mentionner un phosphate peu connu, cité par M. Gmelin, qu'on obtient en calcinant du peroxyde de manganèse avec de l'acide phosphorique; et d'après M. Frommherz l'oxyde manganoso-manganique forme avec l'acide tartrique concentré une dissolution brune qui ne se précipite pas par la potasse.

M. Herrmann s'est d'abord assuré que le procédé recommandé par Berzelius pour la préparation du sesquioxyde de manganèse, ne fournissait pas un produit pur. On sait que ce procédé consiste à précipiter du sulfate manganoso-manganique par du nitrate de baryte en léger excès, à évaporer la liqueur filtrée et à calciner le résidu de manière à décomposer lentement le nitrate; le résidu doit

consister en sesquioxyde pur; M. Herrmann a reconnu qu'il renferme toujours du suroxyde. Pour transformer ce mélange en sesquioxyde pur, il calcine au rouge sombre de petites quantités de ce mélange : le produit est pur, l'auteur s'en est assuré par l'analyse.

M. Herrmann n'a pu obtenir de combinaison définie avec cet oxyde et les acides minéraux ; le composé qu'il a obtenu était insoluble dans l'acide nitrique et dans l'acide phosphorique même bouillants.

Évaporé et chauffé au rouge, le mélange de sesquioxyde et d'acide phosphorique a produit une masse violette qui s'est dissoute dans l'eau avec une couleur rouge foncé. La partie insoluble était une poudre couleur fleur de pêcher.

Au bout de quelque temps, la dissolution laissa déposer des grains cristallins rouge clair, couverts de taches d'hydrate de manganèse. Ces taches ont nui à l'exactitude des analyses ; néanmoins l'auteur exprime leur résultat par la formule

$$3PhO^5,Mn^2O^3+2HO.$$

M. Herrmann a également essayé de combiner cet oxyde avec les acides organiques; à cet effet il a préparé de l'hydrate manganique. Voici son procédé : Après avoir dissous du sulfate manganeux dans de l'eau contenant du sel ammoniac, il ajoute à la dissolution un très-grand excès d'ammoniaque. Par l'action de l'oxygène de l'air il se dépose, peu à peu, de l'hydrate de sesquioxyde de manganèse dont on hâte la formation à l'aide d'un courant d'air; le dépôt est lavé d'abord avec de l'acide acétique, puis avec de l'eau.

Cet hydrate se dissout assez bien dans une dissolution concentrée d'acide tartrique avec une couleur rouge; au bout de 24 heures, la liqueur se décolore et fournit de petits cristaux rouges de *tartrate de protoxyde de manganèse* qui perd toute son eau à 100°. Il s'est donc opéré une réduction que l'auteur a en effet constatée, car en même temps que la liqueur se décolore elle dégage de l'acide carbonique et une odeur d'acide formique.

Le tartrate de manganèse ainsi obtenu est complétement insoluble dans l'eau; il doit sa couleur à un peu d'eau mère interposée.

Les acides oxalique et malique se sont comportés d'une manière analogue.

Les acides organiques volatils et les acides organiques peu so-

lubles, tels que les acides benzoïque et hippurique, sont sans action sur l'hydrate de sesquioxyde de manganèse.

84. — Sur l'isomérie de l'acide stannique; par M. H. Rose (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXV, p. 1).

Berzelius a annoncé le premier que l'acide stannique était susceptible de produire deux modifications différentes. M. Frémy, qui a approfondi cette question (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 95), attribue ces modifications à une différence dans la capacité de saturation. M. H. Rose n'est pas de cet avis; il faut dire qu'il n'a pas fait d'expérience dans cette direction.

On sait que ces deux modifications se forment dans des conditions différentes; l'une d'elles s'obtient quand on traite l'étain par l'acide nitrique, c'est l'acide *b* de Berzelius et l'acide *métastannique* de M. Frémy; l'autre se précipite quand on verse un alcali dans une dissolution aqueuse de chloride d'étain, c'est la modification *a* de Berzelius; M. Frémy l'appelle acide *stannique*.

Aux caractères différentiels que MM. Berzelius, Graham et Frémy ont donnés de ces deux acides, M. H. Rose en ajoute encore plusieurs autres que nous allons résumer :

Acide métastannique.	*Acide stannique.*
Insoluble dans l'acide nitrique.	Soluble dans l'acide nitrique.
— chlorhydrique même à chaud; mais il se dissout quand on ajoute beaucoup d'eau.	— dans un excès d'acide chlorhydrique même à froid.

L'ammoniaque précipite les deux dissolutions chlorhydriques, mais les précipités, qui se ressemblent par les caractères extérieurs, conservent leurs propriétés caractéristiques.

De plus, les modifications peuvent encore être poursuivies dans le sein même de leur dissolution dans l'acide chlorhydrique; voici les caractères que M. Rose leur attribue dans ces circonstances :

Dissolution de l'acide métastannique.	*Dissolution de l'acide stannique.*
L'acide sulfurique la précipite complétement; le précipité est une combinaison d'acide sulfurique et d'acide stannique; l'eau chaude lui enlève l'acide sulfurique.	

Dissolution de l'acide métastannique.	*Dissolution de l'acide stannique.*
La combinaison d'acide métastannique et d'acide sulfurique est soluble dans un grand excès d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique; mais à la longue cette combinaison se dépose de nouveau.	L'acide sulfurique faible ne précipite que quand on étend la dissolution d'une *immense* quantité d'eau.
Quand la dissolution renferme aussi peu d'acide chlorhydrique que possible, elle est susceptible d'être précipitée par une plus grande quantité de cet acide.	L'acide chlorhydrique ne la précipite pas.
Cette même dissolution peut être précipitée, à la longue, par l'acide nitrique.	L'acide nitrique est sans action.
L'acide métastannique qu'on sépare de cette dissolution, est complétement insoluble dans l'acide nitrique.	Le précipité d'acide stannique se dissout complétement dans l'acide nitrique.
L'acide arsénique la précipite au bout de 12 heures.	L'acide arsénique ne précipite pas.
En ajoutant de l'acide tartrique, puis de l'ammoniaque en excès, il se produit un précipité considérable.	L'acide tartrique et l'ammoniaque sont sans action.
Le nitrate d'argent produit un précipité auquel l'ammoniaque n'enlève que le chlorure d'argent en laissant l'acide métastannique intact.	Le nitrate d'argent produit un précipité complétement soluble dans l'ammoniaque.
La teinture de noix de galle produit un précipité.	La teinture de noix de galle ne précipite pas.
Quand on précipite la dissolution par l'ammoniaque et qu'on dissout le précipité dans la potasse pour sursaturer ensuite par l'acide chlorhydrique, on obtient une liqueur qui précipite par l'acide sulfurique, l'acide tartrique et l'ammoniaque, et enfin par le nitrate d'argent.	Ces mêmes réactifs sont sans action sur le précipité formé par l'ammoniaque, etc.
La liqueur opaline, obtenue en versant un excès de potasse dans la dissolution, précipite par l'alcool; le précipité possède une composition qui s'accorde avec la formule $7SnO^2,KO + 3HO$.	L'alcool ne précipite pas le stannate de potasse.
Les carbonates alcalins précipi-	Les carbonates alcalins précipitent

Dissolution de l'acide métastannique.	*Dissolution de l'acide stannique.*
tent abondamment la dissolution chlorhydrique ; le précipité est insoluble dans un excès.	abondamment ; le précipité est soluble dans un excès.

L'acide stannique peut être transformé en acide métastannique par la fusion avec la potasse ; cette transformation s'opère d'elle-même, à la longue, en abandonnant une dissolution aqueuse de chloride d'étain ou de stannate de potasse ; elle peut s'opérer immédiatement, quand on chauffe une dissolution aqueuse de chloride d'étain renfermant la modification *a ;* il se précipite de l'acide stannique, comme on sait, mais un excès d'acide chlorhydrique empêche cette précipitation si on fait bouillir pendant quelques heures, en remplaçant l'eau évaporée, on finit par obtenir les réactions de l'acide métastannique.

Cette transformation s'opère aussi quand on fait bouillir pendant longtemps avec de l'acide nitrique.

M. H. Rose a cherché un procédé pour séparer ces deux acides quantitativement ; il s'est servi de l'action que l'acide sulfurique exerce sur eux, mais il a obtenu des résultats peu satisfaisants.

L'auteur signale encore plusieurs modifications d'acide stannique ; ainsi, quand on calcine les deux acides dont nous venons de parler, on en obtient un qui possède les propriétés de l'acide stannique natif. Cette même modification paraît se former quand on fait fondre de l'acide stannique avec des carbonates alcalins.

85. — Mémoire sur quelques sels à base de protoxyde d'étain ; par M. Bouquet (*Bulletin de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques*, 1846).

L'étude des sels à base de protoxyde d'étain a jusqu'ici été assez négligée ; on n'en connaît que quelques-uns qui laissent encore beaucoup à désirer sous le rapport de l'analyse.

Si cette intéressante question a été peu examinée jusqu'à ce jour, cela tient peut-être à ce fait que le protochlorure d'étain étant décomposable par l'eau, on pouvait supposer que le protoxyde d'étain serait une base faible, et qu'on obtiendrait des composés instables ou mal définis.

La propriété réductive du protochlorure d'étain pouvait faire craindre aussi que le protoxyde de ce métal, mis en présence des acides oxygénés, ne les réduisît en partie en passant à l'état d'acide

stannique. Cependant dans le cours de son travail M. Bouquet n'a rencontré aucun des inconvénients en question.

Il résulte au contraire de ses recherches, que le protoxyde d'étain peut facilement se combiner avec la plupart des oxydes et former avec eux des combinaisons stables, surtout en présence d'un excès d'acide. Ces combinaisons, même dans ce dernier cas, ont une grande tendance à la neutralité, et parmi les sels examinés et qui ont toujours été formés au sein d'une liqueur très-acide, M. Bouquet n'a jamais rencontré de sels acides. De plus, le protoxyde d'étain ne semble pas se peroxyder d'une manière sensible au contact de l'air dans ces combinaisons; l'auteur a toujours vu les sels qu'il a préparés conserver leur état primitif, et les analyses qu'il a exécutées ne lui ont jamais donné des quantités d'étain inférieures à celles qui étaient indiquées par le calcul; ce qu'il aurait dû trouver si une partie de l'étain avait existé dans ces combinaisons à l'état d'acide stannique.

Les sels dont M. Bouquet fait l'histoire sont le sulfate, le tartrate, l'oxalate et plusieurs oxalates doubles.

Sulfate d'étain, SO^3,SnO. — Berthollet, le premier, a obtenu ce sel en décomposant le protochlorure d'étain par l'acide sulfurique. Ce procédé, qui ne donne que peu de produit, a été modifié avantageusement par M. Bouquet.

L'auteur prépare ce sulfate en saturant à chaud de l'acide sulfurique étendu par du protoxyde d'étain précipité et encore humide; cet oxyde se dissout rapidement, et quand la solution est saturée, on voit s'y former des cristaux lamelleux. Par le refroidissement, il s'en forme une nouvelle quantité surnagée d'une eau mère acide.

Le sulfate d'étain se présente sous forme de cristaux très-ténus qui se groupent en masses d'un aspect nacré; examinées au microscope on reconnaît des prismes droits, carrés. Il est très-soluble dans l'eau froide, et cette dissolution conserve sa transparence pendant quelques instants; mais bientôt elle se décompose en laissant déposer un sous-sel blanc que l'on fait facilement rentrer en dissolution à l'aide de quelques gouttes d'acide sulfurique. Par la calcination, le sulfate d'étain laisse un résidu d'acide stannique pur.

M. Bouquet a combiné ce sulfate d'étain avec le sulfate de potasse et celui d'ammoniaque. Ces composés cristallisent et se décomposent beaucoup moins vite dans l'eau que le sulfate simple. M. Bouquet ne donne pas de détails analytiques sur ces combinai-

sons, mais il ajoute que les nombres obtenus par l'analyse se rapprochent beaucoup de ceux qu'exigerait un sel acide anhydre composé d'équivalents égaux de chacun de ces deux sels.

L'auteur avait essayé l'action de l'acide sulfurique sur l'étain métallique en vue de préparer le sulfate d'étain ; mais il n'a pas obtenu de résultats satisfaisants. Avec l'acide étendu et à la chaleur de l'ébullition, il se forme une petite quantité de sel accompagnée d'un dégagement d'hydrogène, mais bientôt la réaction s'arrête. Si, au contraire, l'acide est concentré, le métal s'attaque beaucoup mieux ; il se forme du gaz sulfureux et le résidu salin obtenu, contient beaucoup d'acide stannique.

L'*hyposulfate d'étain* n'existe qu'en dissolution. M. Bouquet l'a obtenu en saturant l'acide hyposulfurique par le protoxyde d'étain ; la concentration dans le vide suffit pour le décomposer en partie ; elle laisse alors précipiter du protosulfure d'étain, sans pour cela contenir d'acide sulfurique.

Concentrée dans le vide, à l'état sirupeux, puis additionnée d'une grande quantité d'alcool absolu, cette dissolution se décompose en dégageant de l'acide sulfureux et en déposant un magma dans lequel M. Bouquet a trouvé du bisulfure d'étain.

Cette observation en rappelle une autre, faite par MM. Fordos et Gélis, suivant laquelle l'étain en contact avec l'acide sulfureux se recouvrirait de sulfure, en même temps que l'eau surnageante renfermerait du sulfite et de l'hyposulfite d'étain.

L'auteur a observé que le protoxyde d'étain se dissout facilement dans l'eau chargée d'acide sulfureux ; mais ce sel est très-instable, et en l'évaporant, même dans le vide, il se détruit en perdant son acide et laissant un résidu d'oxyde d'étain.

Tartrate d'étain, $C^8H^4O^{10}$, $2SnO$. — Quand on verse une dissolution bouillante d'acide tartrique dans une dissolution concentrée de protoxyde d'étain dans l'acide acétique, il se forme un nuage léger qui ne tarde pas à disparaître ; mais en continuant d'ajouter de l'acétate d'étain, il arrive un moment où la liqueur commence à cristalliser.

Le tartrate d'étain est blanc, il constitue des cristaux microscopiques qui paraissent être des prismes à base rectangulaire ; il est plus soluble à chaud qu'à froid dans l'eau, qui ne le décompose pas, même à la température de l'ébullition ; il est plus soluble dans l'eau aiguisée d'acide tartrique, et sa dissolution n'est pas précipitée par l'ammoniaque.

La neutralité de ce sel est remarquable, eu égard aux circonstances de sa formation ; car c'est au milieu d'une liqueur très-acide que ce sel se produit et cristallise.

En traitant les tartrates acides de potasse et d'ammoniaque par le protoxyde d'étain, M. Bouquet a obtenu les tartrates doubles de ces corps. Ces sels doubles cristallisent très-bien.

L'*oxalate d'étain* C^2O^3,SnO est également anhydre ; il se prépare comme le tartrate. Il est presque insoluble, et il se dépose dans la liqueur sous forme d'aiguilles brillantes dont l'aspect rappelle celui du sulfate de chaux cristallisé artificiellement.

Quoique très-acide, l'eau mère qui produit ces cristaux n'est plus précipitée par l'hydrogène sulfuré.

L'eau bouillante décompose partiellement l'oxalate d'étain en un sous-sel blanc ; cependant la plus grande partie résiste à une ébullition même prolongée. M. Bouquet attribue cette stabilité à l'influence de l'acide oxalique qui a été mis en liberté par la décomposition de la première portion du sel.

Chauffé, ce sel décrépite, se boursoufle ensuite en prenant la forme d'un cône irrégulier, s'enflamme par la base, brûle et laisse un résidu d'acide stannique.

Oxalate d'étain et de potasse, $C^2O^3,SnO + C^2O^3,KO + HO$. — En traitant le bioxalate de potasse en dissolution par l'hydrate de protoxyde d'étain, cet oxyde se dissout en grande quantité, et la dissolution donne, après concentration, des cristaux du sel double.

Récemment préparée, la dissolution de ce sel double se trouble quand on la fait bouillir, en se décomposant partiellement ; le précipité qui se forme est du protoxyde d'étain, souvent blanc, gélatineux et hydraté, mais quelquefois entièrement noir.

Cet oxalate double se présente en cristaux incolores, volumineux et transparents ; ils paraissent appartenir au système du prisme rhomboïdal droit ; il est très-soluble dans l'eau froide, et cette dissolution devient laiteuse au bout de quelque temps ; à l'ébullition, cette altération est plus rapide, mais toujours incomplète.

Il résiste à une température de 125 degrés sans perdre de l'eau.

L'acide oxalique a été dosé par le procédé que M. Ebelmen a décrit dans son mémoire sur les sels d'urane. Ce procédé consiste à traiter l'oxalate double par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse ; l'acide oxalique passe à l'état d'acide car-

bonique que l'on dessèche par l'acide sulfurique avant de le recevoir dans de la ponce alcaline.

Oxalate d'étain et d'ammoniaque $C^2O^3,SnO + C^2O^3,AzH^4O + HO$. — Ce sel se prépare comme le précédent et il a la même forme cristalline, mais les cristaux sont beaucoup plus volumineux. Il se dissout facilement dans l'eau froide et se décompose par l'ébullition en laissant déposer de l'oxyde d'étain. Au contact de l'air, au bout d'un certain temps, il perd de l'ammoniaque et se recouvre d'une efflorescence blanche d'oxalate d'étain et d'acide oxalique.

Chauffé à la lampe à alcool dans une capsule de platine, il fond, puis se détruit avec une forte détonation. Cette circonstance s'oppose donc au dosage de l'étain par la calcination pure et simple du sel double.

L'oxalate de potasse et celui d'ammoniaque cristallisent tous deux avec un seul équivalent d'eau; il en résulte que, dans les combinaisons doubles qu'ils forment avec l'oxalate d'étain, ces oxalates sont venus simplement s'ajouter sans rien perdre et sans rien gagner. Nous possédons des faits semblables dans la chimie minérale, mais c'est le premier exemple que l'on connaisse pour les sels à acides organiques.

L'*oxalate d'étain et de soude* $C^2O^3,SnO + C^2O^3,NaO$ qui est anhydre, fournit un nouvel exemple de ce genre de combinaisons, car les deux oxalates qui le composent sont anhydres à l'état isolé.

Ce sel double, qui se prépare comme les deux précédents, est soluble dans l'eau froide et décomposable à l'ébullition.

M. Bouquet a encore obtenu le citrate d'étain, le phosphate et le borate; il n'a pas réussi à faire cristalliser l'acétate; du reste, il promet un prochain mémoire qui ne manquera pas d'être riche en résultats intéressants.

86. — Sur la coloration du bismuth par la voie galvanique; par M. Poggendorff (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIV, p. 587).

On sait que le bismuth purifié au moyen du salpêtre, offre un jeu de couleurs très-remarquable; on sait aussi qu'humecté d'eau et exposé à l'air, le bismuth se colore en brun et ensuite en violet. Toutes ces couleurs se produisent invariablement et sans qu'on ait pu parvenir jusqu'ici à en obtenir seulement une ou quelques-unes à l'exclusion des autres.

A la suite de recherches de physique, M. Poggendorff est parvenu à réaliser cette dernière condition. Voici comment il opère. Il se sert de deux couples de Grove, dans lesquels le pôle positif est constitué par du bismuth, et le pôle négatif par du platine ; ces deux métaux plongeant dans une dissolution formée de 1 partie de potasse caustique et de 4 à 6 parties d'eau. Au bout de peu d'instants la plaque de bismuth se recouvre successivement d'une série de couleurs dans l'ordre de la loi de Newton ; le jaune apparaît d'abord, puis le rouge, le violet, le bleu et enfin le vert.

En supprimant convenablement le courant on parvient à isoler l'une quelconque de ces couleurs ; néanmoins, la couleur véritable n'apparaît que quand on retire du liquide la lame de bismuth qu'on lave à l'aide d'une pipette et qu'on laisse sécher à l'air.

Quoiqu'il soit à peu près incontestable qne ces couleurs ne doivent leur origine qu'à l'épaisseur des couches qui les constituent, il serait à désirer que l'on connût la nature de ces couches, surtout maintenant que l'on sait que les couleurs du fer passif sont dues à une couche d'oxyde (voir plus haut, p. 120).

Ce qui tend à faire croire que les couches colorées du bismuth sont dues à un oxyde de bismuth ou à une combinaison entre le bismuth et la potasse, c'est que ces couleurs disparaissent dès qu'on met la lame métallique en contact avec un acide, et d'ailleurs ces anneaux colorés ne prennent pas naissance en présence de l'ammoniaque.

87. — Sur les nitrates de bismuth ; par M. Becker (*Archiv der Pharmacie*, t. CV, p. 31 et 129).

M. Becker a entrepris quelques analyses pour établir la composition du magistère de bismuth et de quelques autres nitrates basiques de ce métal. On sait que les formules que les différents auteurs attribuent au magistère varient considérablement ; celle qui a trouvé le plus de crédit a été donnée par M. Duflos :

$$AzO^5,Bi^2O^3 + 2HO.$$

Plus tard M. Heintz a donné la formule

$$AzO^5,Bi^2O^3 + HO.$$

(*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 171), tout en insistant sur le peu de stabilité de ce composé.

Les analyses de M. Becker confirment la formule de M. Duflos.

En présence de l'eau ce nitrate basique se décompose dans plusieurs autres produits suivant qu'on opère à chaud ou à froid. Avec de l'eau froide et légèrement acidulée il se forme un nitrate $4AzO^5+5Bi^2O^3+9aq$, qui est, d'après l'auteur, le magistère de bismuth proprement dit. Ce composé se forme encore quand on verse du nitrate de bismuth dans l'eau et qu'on agite la liqueur pour favoriser la dissolution du précipité; le nitrate basique ne tarde pas à se déposer sous la forme de petits prismes.

L'eau chaude le décompose. Le résidu se compose d'un nitrate plus basique :

$$AzO^5,10Bi^2O^3+32HO,$$

qui n'est certainement qu'un mélange.

M. Becker parle encore d'un nitrate de bismuth qui se produit quand on évapore rapidement une dissolution concentrée de nitrate de bismuth. Le sel basique se dépose en croûtes cristallines, brillantes, renfermant l'acide et la base dans le même rapport que le sel qui constitue le magistère ; la formule est

$$4AzO^5+5Bi^2O^3+12aq.$$

Quand on fait bouillir une dissolution acide de nitrate AzO^5,Bi^2O^3+2HO, il se dépose de petits prismes insolubles dans l'eau et s'y décomposant. M. Becker leur attribue la formule

$$5AzO^5+6Bi^2O^3+9aq.$$

Par les lavages il se décompose encore dans plusieurs sous-nitrates parmi lesquels l'auteur en distingue un qu'il représente par

$$3AzO^5+4Bi^2O^3+9aq.$$

88. — Sur l'eau du nitrate de bismuth ; par M. Heintz (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 102).

M. Heintz confirme par de nouvelles expériences la formule $3AzO^5+Bi^2O^3+10HO$ donnée par M. Gladstone.

M. Heintz n'a pu confirmer ce fait cité par M. Gladstone, à savoir que ce nitrate peut être conservé pendant 48 heures sur l'acide sulfurique ou la chaux vive sans perdre de l'eau. M. Heintz a même observé une perte d'acide nitrique.

Il ajoute que le sel basique AzO^5,Bi^2O^3+HO préparé par M. Gladstone en chauffant à 300°, a été depuis longtemps obtenu par lui-même en précipitant la dissolution nitrique du bismuth par très-peu d'eau et en exprimant le sel.

89. — Sur les nitrates de cuivre et de bismuth ; par M. Gladstone (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIV, p. 179).

M. Gladstone confirme la formule du nitrate neutre de cuivre donnée par M. Graham, et celle du nitrate basique de cuivre donnée par M. Gerhardt (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 109) ; d'après M. Gladstone ces combinaisons peuvent donc décidément être représentées de la manière suivante :

Le nitrate de cuivre rhomboïdal par.		$AzO^5,CuO+6HO$
—	prismatique...	$AzO^5,CuO+3HO$
—	basique.....	$AzO^5,CuO+3(CuO,HO)$

M. Gerhardt avait attribué au nitrate prismatique la formule $AzO^5,CuO+4HO$. Cela tient, d'après M. Gladstone, à une petite quantité de sel à 6 équivalents d'eau, qui était interposé dans le sel à 3 équivalents ; interposition que M. Gladstone a évitée en faisant cristalliser à 20° C. ; aussi ces cristaux ne sont pas efflorescents comme ceux de M. Gerhardt.

M. Gladstone a également examiné les nitrates de bismuth neutres et basiques, et il s'est assuré qu'il n'existe aucun rapport entre ces deux sels et les nitrates de cuivre correspondants ; après différentes considérations il s'arrête définitivement aux formules suivantes :

$$2(AzO^5,BiO)+7HO \text{ pour le sel neutre,}$$

et

$$AzO^5,3BiO+HO \text{ pour le sel basique ;}$$

et, sous ce rapport, il est en contradiction avec M. Heintz (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 173) ; car en calculant les résultats de M. Gladstone avec l'équivalent que M. Heintz adopte pour le bismuth, on trouve pour le sel neutre la formule $3AzO^5+Bi^2O^3+10HO$, tandis que M. Heintz la considère comme $3AzO^5+Bi^2O^3+9HO$.

L'auteur prépare le nitrate basique de bismuth en dissolvant le métal dans de l'acide nitrique concentré. Il se sépare du nitrate neutre en cristaux, que l'on expose pendant quelques heures à une

température de 150° ; il se forme ainsi un sel basique en poudre blanche, qui perd son eau et son acide à une température de 260° C.

Quand on traite le nitrate neutre par l'eau il se forme, comme on sait, une poudre blanche connue sous le nom de *magistère de bismuth*. Cette poudre, qui passe pour un sel basique, en est un en effet, mais elle n'est pas homogène, et elle est formée, d'après l'auteur, d'au moins deux sels différents.

Un dosage de ce sel basique a fourni 0,9 pour 100 d'eau.

90. — Sur les phosphates de plomb ; par M. Ch. Gerhardt (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXII, p. 505).

Les phosphates de plomb varient suivant la nature et la masse des sels de plomb solubles employés.

Lorsqu'on verse un phosphate alcalin dans une solution bouillante de chlorure de plomb maintenu en excès, il se fait un précipité cristallin qui renferme

$$PhO^5, 2(PbO), HO, ClPb.$$

Ce sel, insoluble dans l'eau bouillante, se déshydrate à 100°, mais avec beaucoup de lenteur.

Le nitrate de plomb maintenu aussi en excès, donne un composé analogue insoluble dans l'eau froide :

$$PhO^5, 3PbO + AzO^5, PbO + aq.$$

Ce nitrophosphate cristallise dans l'acide nitrique en tables hexagonales dérivant d'un prisme oblique à base rhombe, l'eau bouillante le dédouble en nitrate et en phosphate tribasique ; $PhO^5,3PbO$.

Ce dernier sel s'obtient aussi directement par l'acétate, ou quand on verse le nitrate de plomb dans un excès de phosphate.

Le pyrophosphate de plomb ne se combine pas avec le nitrate de plomb en excès ; le précipité contient $PhO^5,2PbO$. C'est un précipité floconneux qui, mis en ébullition en présence d'un excès de pyrophosphate de soude, fournit un précipité grenu composé de PhO^5,PbO,NaO.

91. — Action de la lumière sur l'iodure de plomb mêlé d'empois d'amidon ; par M. Schoenbein (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIII, p. 136).

Quand on mélange de l'empois d'amidon avec de l'iodure de

plomb, en quantité suffisante pour que cet empois soit coloré en jaune, et qu'on en enduit des bandes de papier pour les exposer à l'action des rayons solaires, le mélange bleuit presque aussi rapidement que s'il se trouvait dans une atmosphère de chlore ou d'ozone; il suffit de quelques secondes pour produire cet effet.

Dans l'obscurité le mélange conserve sa couleur, à la lumière diffuse il ne bleuit que peu à peu.

92. — Sur un précipité noir qui se forme au pôle électro-positif, pendant la décomposition du sulfate de cuivre par la pile; par le duc de LEUCHTENBERG (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 460).

Nous avons déjà parlé de ce précipité dans l'*Annuaire de Chimie* de 1848, p. 81, d'après une notice préliminaire publiée par le duc de Leuchtenberg; depuis, ce chimiste a soumis ce précipité à une analyse plus minutieuse; il a trouvé plusieurs autres corps qui avaient échappé à ses premières recherches.

D'après une analyse quantitative, 100 parties de ce précipité seraient composées ainsi qu'il suit :

Antimoine	9,22
Étain	33,50
Arsenic	7,40
Platine	0,44
Or	0,98
Argent	4,54
Plomb	0,15
Cuivre	9,24
Fer	0,30
Nickel	2,26
Cobalt	0,86
Vanadium	0,64
Soufre	2,46
Sélénium	1,27
Oxygène	24,84
Sable	1,90

M. le duc de Leuchtenberg a cherché à tirer parti de ce précipité pour la coloration du verre; il en a obtenu de diverses couleurs, depuis

les nuances de la topaze du Brésil, le pourpre et le bleu de smalt, jusqu'à celle du jaune orange virant au vert.

93. — Sur les combinaisons de l'oxyde d'urane avec les acides phosphorique et arsénique, analyse du chalkolithe et de l'uranite; par M. Werther (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 321).

L'auteur déclare d'abord que ce qui l'a engagé à entreprendre ce long travail, c'est le rôle, tant repoussé, que M. Péligot attribue au sesquioxyde d'urane dans ses combinaisons avec les acides (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 117). Il espère trouver un critérium de la théorie du chimiste français dans les résultats que lui fournira une étude attentive des phosphates et des arséniates de cette base; les traités de chimie se taisent entièrement sur ces combinaisons, et c'est à peine si on rencontre, çà et là, quelques vagues indications que M. Werther rectifie dans son mémoire.

Quand on verse de l'acide phosphorique sur de l'oxyde uranique, il se forme une masse saline, jaune clair, qui se dissout en partie à l'ébullition. Si l'on a ajouté suffisamment d'acide phosphorique, le résidu se trouve composé de 1 équivalent d'acide pour 2 d'oxyde. De son côté, la dissolution évaporée et placée sur l'acide sulfurique, dépose, à la longue, un sel jaune citron, cristallin, formé de

$$PhO^5, U^2O^3 + 5HO.$$

A une douce chaleur, ces cristaux perdent une partie de leur eau, et deviennent jaune clair; les dernières portions de l'eau ne se dégagent qu'au rouge.

Ce sel est difficile à analyser; ainsi il est impossible de le décomposer entièrement à chaud, au moyen des alcalis concentrés; on ne réussit pas mieux en le faisant fondre avec un alcali ou avec la baryte. L'auteur examine et discute les différentes méthodes qui ont été proposées pour des analyses de ce genre, telle que celle de Philipps par l'oxyde de plomb, celle de Berzelius par la fusion avec le carbonate de soude, et après de nombreux tâtonnements il s'arrête au procédé suivant :

On carbonise, à l'abri de l'air, du tartrate de soude et de potasse dans un creuset de platine, on y introduit ensuite le phosphate pesé, et on chauffe jusqu'à ce que la masse noire soit fondue; à ce point le sesquioxyde d'urane est réduit à l'état de protoxyde, et on

peut traiter par l'eau sans craindre d'entraîner de l'urane, qui reste avec le charbon sur le filtre. En traitant le résidu par l'acide nitrique, on enlève le protoxyde d'urane, qu'on précipite par l'ammoniaque et qu'on calcine.

L'acide phosphorique, contenu dans le liquide filtré, est dosé à l'état de phosphate double de magnésie et d'ammoniaque.

Ce procédé, qui a fourni de très-bons résultats, exige quelques précautions que nous allons signaler :

D'abord le fond du creuset doit être occupé par la masse carbonisée, afin d'éviter que l'acide phosphorique ne se réduise et ne perce le creuset ; ensuite il ne faut pas pousser la chaleur au delà du rouge, et il faut opérer aussi rapidement que possible.

Les petites flammes bleues qui se dégagent parfois pendant la fusion ne doivent pas inquiéter, elles sont dues à de l'oxyde de carbone.

Le phosphate d'urane que nous venons d'examiner se décompose dans l'eau en acide phosphorique, retenant un peu d'oxyde d'urane en dissolution, et en un précipité qui consiste en phosphate basique.

Combinaison à 2 équivalents de base : $PhO^5,2U^2O^3+4HO$. — C'est le précipité dont il a été question plus haut, et qui s'est formé en versant de l'acide phosphorique étendu sur le sesquioxyde d'urane.

Entre 120° et 170°, ce sel perd 7,03 pour 100 de son eau, ce qui correspond à 3 équivalents. Le quatrième équivalent ne se dégage qu'à une température beaucoup plus élevée ; mais quand on verse de l'eau sur le sel, ainsi déshydraté, il en fixe de nouveau 3 équivalents, qui persistent jusque vers 175°.

En versant de l'acide phosphorique dans de l'acétate d'urane, tant qu'il se forme un précipité, on obtient une poudre cristalline un peu plus foncée que la précédente. Les résultats obtenus par l'analyse de cette combinaison s'accordent avec la formule

$$PhO^5,2U^2O^3+9HO;$$

à 60°, il perd déjà près de 2 équivalents de son eau.

Ce phosphate se produit encore par double décomposition, au moyen du nitrate d'urane (AzO^5,U^2O^3) et du phosphate de soude $2PhO^5,NaO+2HO$, ou bien en précipitant incomplétement ce nitrate d'urane par du phosphate de soude tribasique, et additionnant les eaux mères d'un excès de nitrate d'urane. Il se précipite ainsi une poudre cristalline jaune clair qui constitue le composé en question.

Le précipité qui se forme par le nitrate d'urane et le phosphate de soude tribasique est une poudre jaune foncé décomposable par l'acide acétique, qui lui enlève du sesquioxyde d'urane et de la soude. Ce phosphate est soluble dans un excès de phosphate de soude. M. Werther ne peut pas se prononcer positivement sur la nature de ce phosphate; il croit qu'il est formé de deux sels.

L'auteur a fait des tentatives pour préparer un phosphate d'urane à 3 équivalents de base, mais il a réussi tout au plus à obtenir un composé qui paraît renfermer ce phosphate mêlé au phosphate tribasique.

M. Werther a immédiatement appliqué sa méthode à l'analyse du chalkolithe et de l'uranite. Il a trouvé :

Pour le chalkolite, la formule

$$PhO^5(CuO + 2U^2O^3) + 8HO,$$

formule qui a déjà été adoptée par M. Mitscherlich.

Pour l'uranite, il est arrivé à la formule :

$$PhO^5(CaO + 2U^2O^3) + 8HO;$$

ces deux formules prouvent que dans le phosphate d'urane $PhO^5(2U^2O^3+HO)$ l'eau peut être remplacée par un équivalent d'un autre oxyde.

Le chalkolithe possède l'importante propriété de céder tout son oxyde de cuivre à l'ammoniaque, qui dissout en même temps la majeure partie de l'acide phosphorique et une portion d'oxyde d'urane.

L'uranite s'attaque encore plus facilement.

Combinaisons avec l'acide arsénique.

Dans l'analyse des arséniates d'urane, les difficultés sont encore plus sérieuses qu'elles ne le sont dans celle des phosphates. Après avoir essayé toutes les méthodes possibles, l'auteur arrive à cette conclusion, que le dosage de l'acide arsénique par différence est encore ce qui conduit aux résultats les plus concordants.

Arséniate d'urane, AsO^5,U^2O^3+5HO. — Cet arséniate se forme quand on évapore une dissolution d'acide arsénique sur du sesquioxyde d'urane, sur du nitrate ou de l'acétate, et qu'on abandonne le tout au-dessus de l'acide sulfurique. Il se prend alors en petits cristaux groupés qui produisent, au rouge vif, un sublimé d'acide arsénieux. Le résidu constitue un sel polybasique qui n'a pas été examiné.

Cet arséniate se décompose dans l'eau comme le phosphate correspondant. Il se dissout, ainsi que les arséniates suivants, dans les acides minéraux et dans le carbonate d'ammoniaque ; mais il est insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique. L'ammoniaque précipite les dissolutions de ce sel ; ces précipités retiennent toujours une portion de l'agent précipitant.

Il perd 3 équivalents d'eau à 150° ; c'est pour cela que l'auteur le représente par $AsO^5(U^2O^3+2HO)+3HO$.

L'*arséniate à 2 équivalents d'oxyde*, $AsO^5(2U^2O^3+HO)+8HO$, se prépare de différentes manières, comme le précédent. Ainsi, en versant de l'acide arsénique dans de l'acétate d'urane, il se forme un précipité jaune pâle, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique.

A 120°, il perd 8 équivalents d'eau.

Quand on fait bouillir du nitrate d'urane avec de l'acide arsénique, jusqu'à ce qu'une bonne partie de l'acide nitrique soit volatilisée, il se dépose, quand on ajoute de l'eau, une poudre jaune identique à la précédente.

Ce sel ne peut pas se préparer par double décomposition, il en est ici comme avec le phosphate, qui retient toujours une certaine quantité de l'arséniate précipitant ; de plus, l'analyse du précipité, bien lavé, a donné des résultats un peu divergents, qui tendent à prouver que ce sel est un mélange.

En versant de l'arséniate de soude tribasique dans une dissolution de nitrate d'urane, il se dépose une poudre jaune pâle qui contient tout l'urane ; ce précipité est comme muqueux et traverse le filtre, ce qu'on empêche au moyen d'une addition d'alcool et de sel ammoniac. Chauffé dans un petit tube, ce précipité devient orange, pour reprendre sa couleur par le refroidissement. L'acide acétique bouillant le décompose faiblement ; il se dissout de l'urane, mais point d'acide arsénique.

Les analyses qui ont été faites avec ce sel tendent à lui attribuer la formule

$$AsO^5(NaO+2U^2O^3)+5HO,$$

et à le rapprocher par conséquent du chalkolithe.

Enfin l'auteur insiste sur cette tendance des alcalis et de l'ammoniaque à entrer dans les combinaisons que forment les acides phosphorique et arsénique avec le sesquioxyde d'urane, et il passe au nouveau procédé de dosage de l'arsenic, que nous don-

nons plus loin ; ce procédé est basé sur l'observation qu'il avait faite, dans le courant de ses recherches, de la formation de l'arséniate, $AsO^5(2U^2O^3+HO)$.

94. — Arséniate double d'urane et de cuivre ; par M. Werther (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIV, p. 127).

M. Werther s'est efforcé en vain de préparer de l'uranite par une méthode artificielle ; par contre, il a obtenu l'arséniate correspondant.

Ce sel se forme quand on fait bouillir l'arséniate

$$AsO^5(2U^2O^3,HO)+8HO$$

avec une dissolution d'acétate basique de cuivre obtenue en traitant le vert-de-gris par l'eau. La couleur jaune de l'arséniate devient verdâtre et l'équivalent d'eau se remplace par 1 équivalent d'oxyde de cuivre.

L'analyse de ce sel a conduit à la formule

$$AsO^5(2U^2O^3,CuO)+8HO.$$

95. — Sur la précipitation de l'arsenic par l'hydrogène sulfuré ; par M. Becker (*Archiv der Pharmacie*, t. CVI, p. 283).

La question de savoir si l'acide sulfurique arsenical peut être débarrassé de son arsenic par l'hydrogène sulfuré a été, tour à tour, résolue affirmativement et négativement. M. Wackenroder avait observé une précipitation complète de l'arsenic ; M. Dupasquier (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 50) n'a pu la réaliser qu'à l'aide des sulfures alcalins, ce qui, en fin de compte, revient toujours à la précipitation par l'hydrogène sulfuré, puisqu'on opère en présence d'un grand excès d'acide sulfurique.

Il résulte du très-long mémoire de M. Becker que l'arsenic, contenu dans l'acide sulfurique du commerce, ne peut être éliminé complétement ni par l'hydrogène sulfuré ni par les sulfures alcalins.

96. — Sur quelques composés du chrome ; par M. Traube (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 87 et 165). — **Sur le protoxyde de chrome ;** par M. Moberg (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 114 et t. XLIV, p. 322).

M. Traube fait une revue critique de plusieurs combinaisons oxy-

dées du chrome; il conteste quelques-uns des résultats obtenus par ses devanciers; il fait en même temps connaître des faits nouveaux, et il donne quelques bons procédés pour préparer divers composés du chrome.

L'auteur a fait de laborieuses recherches pour déterminer au juste les meilleures proportions à employer pour préparer l'acide chromique; les résultats desquels il a déduit son procédé sont les suivants :

L'acide sulfurique ne décompose pas le bichromate de potasse, à froid, même quand la quantité de cet acide est le double de celle qui serait nécessaire pour neutraliser la potasse du bichromate.

A chaud, le bichromate de potasse est décomposé par son poids d'acide sulfurique quand on fait intervenir $\frac{1}{2}$ partie d'eau; si on ajoute 2 parties de ce liquide, le bichromate de potasse se sépare intact de la dissolution.

Pour obtenir de l'acide chromique exempt de cristaux de bisulfate de potasse, il faut employer $9\frac{1}{2}$ à $12\frac{1}{2}$ parties d'acide sulfurique sur 1 partie de bichromate de potasse dissous dans $4\frac{1}{2}$ à $5\frac{1}{2}$ parties d'eau.

Un excès d'acide sulfurique peut contribuer à produire de plus beaux cristaux.

Voici maintenant le procédé que recommande M. Traube :

On chauffe 1 partie de bichromate de potasse avec $3\frac{1}{2}$ parties d'acide sulfurique et $2\frac{1}{2}$ parties d'eau. Après le refroidissement, la majeure partie de la potasse s'est séparée à l'état de bisulfate. On ajoute de nouveau 4 parties d'acide sulfurique à la liqueur, et alors l'acide chromique se dépose en flocons rouges. Enfin, on chauffe et on ajoute de l'eau par fractions jusqu'à ce que le tout se soit redissous, et on évapore à pellicule. Après le refroidissement, l'acide chromique s'est déposé en cristaux.

L'acide sulfurique surnageant peut servir à une nouvelle préparation.

L'acide chromique, ainsi préparé et séché sur une brique, peut être purifié de deux manières :

Ou bien on le fait fondre avec précaution; il se forme alors du sulfate de chrome et de potasse, et du sulfate de chrome pur : tous les deux sont insolubles, et peuvent être éliminés par l'eau. Ou bien on dissout l'acide chromique brut dans l'eau, et on le précipite par l'acide sulfurique; on évapore ensuite jusqu'à ce que la pellicule cristalline soit formée, et on abandonne à la cristallisation. Les cris-

taux, séchés sur une brique et soumis à une seconde cristallisation dans l'eau, sont devenus purs.

Sulfate de chrome bleu. — Ce sel, qui cristallise en octaèdres réguliers renfermant 15 équivalents d'eau, ne se prépare pas toujours très-facilement. Voici comment M. Traube l'obtient : On dissout 1 partie d'acide chromique dans 1 $\frac{1}{2}$ parties d'acide sulfurique concentré additionné de 2 $\frac{1}{4}$ parties d'eau, et on abandonne le liquide dans une capsule dans laquelle on place un creuset en porcelaine contenant de l'éther. Au bout de quelques heures, la masse se prend en petits cristaux qui constituent le sel bleu en question.

Alun de chrome. — On dissout 1 partie de bichromate de potasse dans 2 parties d'acide sulfurique étendu d'une quantité d'eau suffisante pour empêcher le liquide de cristalliser à la température ordinaire; on chauffe légèrement; la dissolution faite, on l'introduit peu à peu dans de l'alcool placé dans une capsule contenant de l'eau froide. Une grande partie de l'alun se sépare sous forme d'une poudre cristalline.

On ajoute ensuite aux eaux mères $\frac{1}{7}$ de leur poids d'acide nitrique, on évapore le tout au quart, et on ajoute son poids d'alcool; au bout de vingt-quatre heures, la majeure partie de l'alun s'est séparée.

L'addition de l'acide nitrique a pour but d'empêcher le sel de chrome de passer dans la modification verte, conformément à cette observation faite par M. Loewel, suivant laquelle cet acide ramène dans la modification violette la combinaison qui a passé au vert.

Sulfate de chrome insoluble $2(3SO^3 + Cr^2O^3) + SO^3,HO$. — C'est à tort qu'on avait attribué à ce sel la formule $3SO^3 + Cr^2O^3$. Il se forme, quand on chauffe de l'acide sulfurique concentré avec de l'hydrate de peroxyde de chrome, de l'alun de chrome ou du chromate de potasse, et probablement, selon M. Traube, toutes les fois qu'on place dans ces circonstances un chromate quelconque ou un sel à base de sesquioxyde de chrome; mais il ne se forme pas avec de l'oxyde de chrome calciné.

L'auteur a préparé ce sulfate en faisant dissoudre dans de l'acide sulfurique pur et étendu, de l'hydrate de sesquioxyde de chrome obtenu en précipitant par l'ammoniaque une dissolution de bichromate de potasse réduit par l'alcool ou l'acide sulfureux.

La dissolution est concentrée, puis additionnée d'un grand excès d'acide sulfurique monohydraté, et évaporée dans une capsule en

platine jusqu'à ce que le sulfate se sépare en poudre fleur de pêcher. On peut accélérer en chauffant à l'ébullition, mais on s'expose par là à des secousses qui compromettent le succès de l'opération.

Un contact prolongé avec l'eau amène le passage de ce sulfate dans sa modification soluble. Il est insoluble dans l'ammoniaque, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'eau régale et l'acide sulfurique. La potasse bouillante le décompose; il perd une partie de son acide, pour peu qu'on le calcine, pour se réduire en oxyde de chrome pur quand on augmente la chaleur.

Le bichromate de potasse peut donner encore d'autres combinaisons quand on le traite par l'acide sulfurique; ces combinaisons sont très-difficiles à définir; elles renferment d'autant moins de potasse que la température à laquelle on a opéré approchait davantage du point d'ébullition du liquide. Le produit qui renferme le plus de potasse est composé d'après la formule $2(3SO^3, Cr^2O^3) + HO,SO^3 + 2(SO^3,KO)$. Les autres composés doivent être considérés comme des mélanges de ce sel avec le sulfate insoluble.

Ces produits peuvent aussi s'obtenir au moyen de l'alun de chrome. M. Traube ne peut pas confirmer cette assertion de M. Hertwig, suivant lequel il se forme dans ces circonstances de l'alun de chrome anhydre.

Quand on chauffe le sulfate de chrome insoluble dans un courant d'hydrogène sec, il se dégage d'abord de l'eau, du soufre, de l'acide sulfureux, et finalement de l'hydrogène sulfuré, et il reste une substance noire sulfurée et très-pyrophorique dans laquelle on remarque des points verts d'oxyde de chrome. Cette réaction et ce corps pyrophorique ont déjà été décrits par M. E. Kopp. (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 127.) M. Traube, qui en a repris l'étude, croit, d'après ses analyses, pouvoir attribuer à ce corps la formule Cr^3SO^3, qu'il décompose en $CrS + Cr^2O^3$. Il convient cependant que cet oxysulfure ne possède pas de composition constante, ce qui explique la différence entre ses résultats analytiques et ceux de M. Kopp, qui considère ce corps comme formé de Cr^4S^3.

En vue d'obtenir du sulfate de chrome neutre et anhydre, M. Traube a examiné l'action de l'acide sulfureux sur l'acide chromique sec. Il n'a observé de réaction que vers 180°. Au bout de quatre jours, il a obtenu un corps noir brillant qui avait la composition et les propriétés du chromate de chrome; il renfermait bien

un peu d'acide sulfurique, mais l'auteur s'est assuré que la production de cet acide était accidentelle.

Ce chromate de chrome se forme également au moyen du bichromate de potasse, mais il exige une température plus élevée.

Chromate de chrome anhydre, $3CrO^3, Cr^2O^3$.—Quand on chauffe de l'acide chromique pur dans un creuset de platine, il se forme, au fond, une masse compacte noire qu'on lave bien avec de l'eau pour enlever l'acide chromique libre qui aurait pu échapper à la décomposition.

Ce corps constitue le chromate de chrome neutre qui est tout à fait insoluble dans l'eau, mais qui passe dans la modification soluble quand il se trouve en contact avec l'eau bouillante. L'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement de chlore, et il se forme du chloride de chrome; l'acide nitrique le dissout très-lentement; l'acide sulfurique étendu le transforme lentement en acide chromique et en sulfate de chrome soluble; l'acide sulfurique concentré opère de suite cette transformation quand on chauffe légèrement; mais le sulfate de chrome est insoluble. La potasse décompose rapidement ce chromate; l'ammoniaque agit très-lentement, et son action paraît n'être due qu'à l'eau qu'elle contient.

Chromate de chrome hydraté, $2CrO^3 + 3Cr^2O^3 + 9HO$. — Ce chromate a été déjà obtenu en versant du chromate de potasse dans de l'alun de chrome. Il se forme, d'après M. Traube, quand on place une goutte d'acide chromique aqueux sur une plaque de verre, et qu'on expose à l'air. L'auteur le prépare en grand en réduisant l'acide chromique par l'alcool. En abandonnant au froid une dissolution, moyennement concentrée, d'acide chromique avec un excès d'alcool, elle se prend en une gelée brun noir, très-hydratée. Ce corps se forme plus vite quand on verse de l'alcool dans de l'acide chromique aqueux, et qu'on chauffe après que l'aldéhyde a cessé de se dégager. Le chromate se dépose en partie; une autre portion reste suspendue dans la liqueur. On recueille le précipité, on le fait bouillir dans l'eau jusqu'à ce qu'il se dégage une odeur acétique; enfin, on l'agite avec de l'eau, puis avec de l'alcool.

En se desséchant, ce chromate devient une masse brunâtre et très-friable sur laquelle les acides agissent plus difficilement que sur la masse non séchée; dans ce cas, il se dissout très-bien dans les acides chlorhydrique et nitrique; il est peu soluble dans l'acide acétique. L'ammoniaque sépare de l'hydrate de sesquioxyde de ces dissolutions. La potasse le dissout sans peine.

M. Moberg s'est servi du sulfate de chrome décrit plus haut, et de l'alun de ce métal pour déterminer l'équivalent du chrome. Il a préparé le premier en faisant bouillir de l'hydrate de chrome avec de l'acide sulfurique concentré ; il s'est surtout attaché, dans cette préparation, à obtenir de l'hydrate de chrome pur ; à cet effet, il a précipité de l'alun de chrome par l'ammoniaque ; il a lavé le précipité qu'il a redissous dans l'acide chlorhydrique pour le précipiter de nouveau par l'ammoniaque ; le produit fut lavé à l'eau bouillante.

Il a obtenu, à l'aide de douze calcinations de ces deux sels, des nombres qui flottent entre les limites très-étendues de 331,818 et 335,739. Après ce que M. Traube nous a appris, ce résultat ne surprendra personne. M. Moberg est parti sans doute de l'opinion reçue que le sulfate de chrome était anhydre, du moins il ne donne aucune analyse de ce sel.

Le travail de M. Moberg porte surtout sur la préparation du protoxyde de chrome.

Ce chimiste cherche d'abord à démontrer que le protoxyde de chrome se rencontre dans la nature à l'état d'oxyde chromoso-chromique contenu notamment dans le fer chromé et dans le pyrope. Il a fait l'analyse de ces deux minéraux. Le pyrope originaire de la Bohême constituait des grains rouges transparents qui lui ont donné en centièmes les nombres suivants :

		Oxygène.
Silice	41,353	21,483
Alumine	22,353	10,440
Protoxyde de fer	9,941	2,291
Chaux	5,294	1,513
Magnésie	15,000	5,806
Protoxyde de chrome	4,176	0,960
— de manganèse	2,588	0,580

Il faut remarquer qu'il a calculé le chrome et le fer à l'état de protoxyde, après les avoir dosés à l'état de sesquioxyde.

Hydrate de protoxyde de chrome, $CrO + HO$. — Voici comment M. Moberg le prépare : On se procure d'abord du protochlorure de chrome par la réduction du chloride par l'hydrogène, et on l'introduit aussitôt dans un tube que l'on courbe à angle droit, et que l'on étire ensuite ; on remplit le tube avec de l'eau bouillie ; quand la dissolution s'est opérée, on la verse dans une fiole contenant une les-

sive de potasse bouillie ; il se forme aussitôt un précipité jaune d'hydrate de protoxyde de chrome qui se dépose assez rapidement ; on le lave à l'eau bouillie, et toujours en vase clos, au moyen d'une disposition spéciale consistant en deux tubes adaptés à la fiole à l'aide d'un bouchon ; enfin, on dessèche au moyen d'un courant d'hydrogène sec, ou bien en plaçant la fiole remplie d'acide carbonique sur l'acide sulfurique et dans le vide.

A l'état sec, ce protoxyde constitue une poudre d'un brun foncé, un peu sale à cause d'une petite quantité d'oxyde qu'elle renferme ; les acides étendus sont presque sans action ; les acides concentrés ne le dissolvent qu'à chaud ; l'eau régale bouillante l'attaque à peine ; ses dissolutions sont vertes et contiennent du sesquioxyde de chrome, et il se sépare du chrome métallique chaque fois que ces dissolutions s'opèrent ; l'air sec ne paraît pas l'altérer. M. Moberg a pu, en effet, le conserver pendant trois ans sans altération dans une fiole bouchée avec du liége.

Quand on le calcine, il s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'eau, et se transforme en sesquioxyde.

M. Moberg ajoute que cet hydrate diffère essentiellement de celui obtenu par M. Péligot, en précipitant du chlorure de chrome par la potasse caustique, et il croit que la différence provient de ce que le précipité de M. Péligot n'a pas été lavé à l'abri de l'air.

M. Moberg revendique pour lui-même la découverte du protochlorure de chrome dont l'existence a été démontrée par M. Péligot (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 121) bien avant que les recherches du chimiste d'Helsingfors fussent connues en France.

La propriété du protochlorure de chrome de transformer le sesquichloride insoluble dans sa modification soluble, revient également, selon M. Moberg, aux protochlorures d'étain, de fer et de cuivre. Ce même sesquichloride devient soluble dans l'eau quand on le met en contact avec du zinc et un acide. Le sulfate acide de chrome devient également soluble dans ces circonstances.

En chauffant du sesquichloride de chrome dans un courant d'hydrogène jusqu'à ce qu'il commence à se transformer en chlorure blanc, il se dissout entièrement dans l'eau privée d'air. En évaporant ensuite la dissolution vert foncé sur l'acide sulfurique, il se produit des cristaux qui diffèrent de ceux de M. Péligot en ce qu'ils constituent des aiguilles vert clair et déliquescentes ; du reste, ils possèdent la composition des grains cristallins décrits par M. Péli-

got, et les analyses de M. Moberg s'accordent fort bien avec la formule :

$$Cl^3Cr^2 + 12HO.$$

Les sels de protoxyde de chrome sont difficiles à obtenir à cause de l'insolubilité de cet oxyde dans les acides, et la facilité avec laquelle il absorbe l'oxygène. On ne peut donc les préparer que par double décomposition, à l'aide de dissolutions privées d'air.

Le bromure de potassium ne précipite pas la dissolution de protochlorure de chrome; mais la couleur verte devient un peu plus foncée; l'alcool ne précipite pas cette liqueur.

L'iodure et le sulfocyanure de potassium agissent de la même manière; les dissolutions brunissent à l'air.

Le fluorure de potassium précipite une poudre verdâtre. Il a été impossible à l'auteur de préparer un sulfate de protoxyde de chrome.

Avec le sulfite de potasse, on obtient un précipité rouge brique qui devient brun par les lavages à l'abri de l'air. Exposé à l'air, il devient bleu verdâtre, et se transforme en sulfite de sesquioxyde.

Avec le phosphate de soude, le protochlorure de chrome produit un abondant précipité bleu très-soluble dans les acides.

Le borax fournit un précipité bleu clair soluble dans les acides.

Le précipité que produisent les carbonates alcalins a beaucoup d'analogie avec les carbonates de magnésie, de zinc et de protoxyde de fer. Le précipité formé dans les dissolutions bouillantes est brun, et si on cesse de faire bouillir, ce précipité devient, même en vase clos, bleu verdâtre, tandis que la dissolution surnageante prend une teinte jaune, et dépose des cristaux écailleux, brillants, brun jaunâtre qui, placés sur du papier joseph, deviennent opaques en verdissant. Traités par l'eau, ils se dissolvent et abandonnent un résidu bleu verdâtre. La dissolution est jaune.

En ajoutant du protochlorure de chrome à la dissolution refroidie, il se sépare une poudre lourde, jaune; bientôt après, il se produit un précipité floconneux qui paraissait se former aux dépens du précédent. La dissolution brune verdit à l'air, et il se sépare un précipité vert.

Le précipité qui se forme, à froid, perd de l'acide carbonique et finit par pouvoir se dissoudre dans les acides sans effervescence.

Le bicarbonate de potasse se comporte comme le carbonate neutre.

L'oxalate constitue un précipité bleuâtre qui paraît être, en majeure partie, soluble dans la dissolution surnageante.

L'*acétate de protoxyde de chrome* est le seul sel qui ait pu être obtenu cristallisé; sa composition se représente par la formule

$$C^4H^3O^3,CrO + HO.$$

Quand on verse une dissolution chaude d'acétate de soude dans une dissolution de protochlorure de chrome, il se produit une liqueur verte qui laisse déposer, par le refroidissement, des prismes rouges, brillants et transparents qui appartiennent à l'un des systèmes rhomboïdaux obliques. Ils sont très-déliquescents. Peu solubles dans l'eau froide, ils se dissolvent rapidement dans l'eau chaude.

Le formiate de soude colore les dissolutions de protochlorure de chrome en bleu foncé. Évaporée dans le vide, la dissolution fournit une masse verte qui renferme des cristaux de chlorure de sodium. Traitée par l'alcool, cette masse produit un précipité violet.

Le citrate de protoxyde de chrome est le moins stable de tous ces sels. Le précipité violet qu'il constitue se dissout, à chaud, instantanément, et plus lentement à froid, en dégageant de l'acide carbonique,

Le précipité que le succinate de soude fournit avec le protochlorure de chrome est rouge écarlate à l'état humide; séché dans le vide, il devient plus clair; enfin, il finit par affecter une couleur bleuâtre.

La poudre écarlate séchée a été analysée; elle a fourni des résultats qui sont en harmonie avec la formule

$$C^4H^2O^3,CrO + HO.$$

Le *benzoate de chrome* $C^{14}H^5O^3,CrO$ constitue un précipité rougeâtre qui devient bleuâtre à l'air; il a été obtenu au moyen du protochlorure de chrome et du benzoate de potasse.

97. — Titane trouvé dans un haut fourneau; par M. Blumenau (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVII, p. 122). — **Même sujet,** par M. Fehling (*Léonhardt's Jahrbuch für Mineralogie*, 1847, p. 593).

Ce titane a été trouvé dans un haut fourneau qui fonctionnait depuis quatre ans près du Harz. M. Blumenau évalue le poids des dif-

férents fragments à au moins 40 kilogrammes; c'est du titane assez pur, ne renfermant que peu de fer et de charbon. A côté de cette masse, l'auteur a trouvé des géodes tapissées à l'intérieur de titane cristallisé en cubes, parmi lesquels plusieurs se trouvaient avoir près de 2 millimètres de diamètre.

Les minerais qui ont été traités dans ce haut fourneau étaient le fer oligiste et le fer oxydé hydraté, quartzeux, renfermant parfois du rutile.

La présence du rutile rend bien compte de l'origine du titane, mais elle n'explique pas comment ce métal a pu se loger au fond du haut fourneau et se séparer de la fonte, qui est bien plus dense.

Du reste, on trouve fréquemment du titane cristallisé dans les hauts fourneaux qui exploitent des minerais titanifères, mais généralement ce métal est contenu dans les scories; celui que l'on rencontre au fond du haut fourneau renferme toujours beaucoup de fer.

Les détails fournis par M. Fehling sont les suivants :

Dans un haut fourneau qui marchait depuis cinq ans, on a trouvé, dans la maçonnerie, une grande quantité de graphite couvert de cristaux de titane; les intervalles, les pores du graphite en contenaient également. Dans le fond du haut fourneau, là où le refroidissement était encore plus ralenti, le titane affectait une forme en grappes à cassure rayonnée.

Les minerais exploités dans ce haut fourneau sont des hydrates de fer qu'on additionne de calcaire jurassique.

98. — Sur le molybdène, son équivalent et quelques-unes de ses combinaisons; par MM. Svanberg et Struve (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIV, p. 257).

Le but principal de ce grand travail est la détermination exacte de l'équivalent du molybdène. Berzelius, le premier, a déterminé cet équivalent, sans toutefois considérer comme définitif le nombre 596,101 qu'il a obtenu en précipitant le nitrate de plomb par une quantité connue de molybdate d'ammoniaque.

MM. Svanberg et Struve ont expérimenté une foule de méthodes, entre autres, l'action réductrice de l'hydrogène sur l'acide molybdique, celle de l'hydrogène sulfuré sur le même acide, ainsi que sur le molybdate neutre ou sur le trimolybdate de potasse. Ils ont essayé aussi ce procédé, employé ailleurs, qui consiste à décomposer un carbonate alcalin par l'acide du métal dont on cherche l'équivalent, et à

calculer celui-ci en partant de l'acide carbonique déplacé. L'étude des combinaisons chlorées du molybdène ne leur a pas fourni de résultats satisfaisants.

Les nombres les plus concordants ont été obtenus à l'aide de la réduction de l'acide molybdique par l'hydrogène et en décomposant les carbonates alcalins par l'acide molybdique ; ces nombres ont conduit à la moyenne 588,966.

Le nombre 588,966 a été obtenu également en oxydant une quantité connue de sulfure de molybdène et en dosant l'acide molybdique formé ; il est vrai que les auteurs ont supposé l'équivalent du soufre =200,75 ; tandis que si on fait le calcul avec l'équivalent 200,00, généralement adopté, on arrive à un nombre 575,829, qui diffère du précédent de plus de 1 équivalent d'hydrogène.

Mais avant de déterminer l'équivalent du molybdène au moyen du sulfure de ce métal, il y avait un problème à résoudre : il fallait d'abord obtenir un sulfure artificiel pur qui fût identique avec le sulfure naturel, et qui se transformât complétement, par le grillage, en acide molybdique qui reste et en acide sulfureux qui se dégage. Trois pesées devaient suffire dans ce cas.

Les auteurs croient avoir réussi.

La matière première de toutes leurs recherches est un sulfure de molybdène originaire de Lindas en Suède ; ce minéral était très-pur. Réduit en poudre fine, il fut grillé dans une capsule plate et soumis à une agitation continuelle. 100 à 150 grammes de ce sulfure pouvaient être grillés ainsi au bout de 2 heures ; la masse devenait jaune à chaud, et adhérait fortement à la capsule. Après le refroidissement, elle fut traitée par l'ammoniaque qui n'a dissous que l'acide molybdique.

La dissolution filtrée est souillée de petites quantités d'alumine, d'oxyde de cuivre et d'acide phosphorique ; pour éliminer ces matières étrangères, on ajoute un excès de carbonate de potasse, et on évapore. Il se sépare une portion d'alumine qu'on éloigne par la filtration. On évapore ensuite à sec, et on calcine dans un creuset de platine. Le résidu, traité par l'eau, lui cède du molybdate, du carbonate, un peu de sulfate et de phosphate de potasse, tandis que l'alumine et l'oxyde demeurent intacts. La dissolution potassique filtrée ayant été évaporée de nouveau, on mélange le résidu sec avec le double de son poids de soufre, et on calcine dans un creuset de porcelaine ou dans un ballon. Les auteurs se sont servis d'un ballon

placé dans un creuset de terre plein de sable. On chauffe ensuite lentement jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de soufre; quand on ne remarque plus de flammes sulfureuses, on laisse refroidir, et on traite la masse par l'eau chaude qui dissout une matière rouge en abandonnant une autre matière vert foncé. On filtre aussi chaud que possible, et on traite le résidu vert foncé par de nouvelle eau chaude; quand cette dernière ne se colore plus, on ajoute quelques gouttes de carbonate de potasse, et on chauffe jusqu'à l'ébullition; on continue ainsi jusqu'à ce qu'une addition d'acide chlorhydrique ne précipite plus de soufre et ne dégage plus d'hydrogène sulfuré.

Ce traitement a pour objet de débarrasser le résidu de sulfure de molybdène de tout le phosphore et du soufre en excès; à mesure que la purification avance, le sulfure devient de plus en plus noir, et il acquiert un éclat métallique pour peu qu'on le comprime avec une baguette de verre. Ce sulfure n'a donc plus qu'à être bien lavé avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau chaude pour être pur.

Une moyenne de 7 analyses concordantes tend à attribuer à ce sulfure la formule S^2M, formule qui traduit également les résultats analytiques obtenus avec le minéral trouvé à Lindas et qui avait servi de point de départ.

Ce sulfure artificiel se transforme aisément en acide molybdique par le grillage ou par l'acide nitrique.

On s'assure de la pureté de l'acide molybdique en le calcinant fortement dans un creuset; cet acide doit se volatiliser sans résidu.

Molybdates.

Sels de potasse. — Les indications que nous possédons à cet égard sont peu précises, et ne sont basées que sur de simples réactions.

MM. Svanberg et Struve décrivent une série de molybdates; ils rappellent en tout point les recherches de M. Laurent sur les tungstates (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 58).

Molybdate neutre de potasse, $MoO^3,KO+\frac{1}{2}HO$.—Ce sel a été obtenu de diverses manières; la meilleure méthode consiste à faire une dissolution de potasse caustique dans de l'alcool à 95 pour 100, et à y ajouter petit à petit du trimolybdate de potasse; on place le tout dans un flacon fermé qu'on agite de temps en temps; le sel neutre se sépare en couche huileuse qu'on débarrasse du liquide

surnageant à l'aide d'une pipette, et qu'on lave bien avec de l'alcool. En le plaçant ensuite dans une capsule sur de la chaux vive et de l'acide sulfurique, il ne tarde pas à cristalliser.

Ce procédé est de beaucoup préférable à celui qui consiste à traiter le molybdate d'ammoniaque par un excès de carbonate de potasse, car le sel qui en résulte contient toujours beaucoup de carbonate de potasse.

Le molybdate de potasse neutre cristallise en prismes à 4 pans tronqués par 2 facettes. Il est très-soluble dans l'eau, même après calcination. Chauffé, il perd son eau et se transforme en une poudre blanche. Il ne fond qu'à la plus haute température qu'on puisse produire à l'aide de la lampe à double courant d'air; mais dès que la chaleur diminue, il se prend en masse cristalline. Exposé à l'air, il se liquéfie, absorbe de l'acide carbonique, et se transforme, peu à peu, en d'autres sels. Quoique insoluble dans l'alcool, ce liquide ne précipite ses dissolutions aqueuses que quand elles sont bien concentrées.

La potasse a été dosée de la manière suivante : Après avoir chassé l'eau par la calcination, on traite le molybdate par l'eau; comme il arrive quelquefois qu'après la calcination ce sel est peu soluble dans l'eau, on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque. On verse ensuite dans la dissolution limpide un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, puis de l'acide chlorhydrique; il se précipite aussitôt du trisulfure de molybdène qui peut être brun ou noir suivant la concentration de la liqueur. On lave le précipité avec de l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré et de l'acide chlorhydrique, et les eaux de lavage, réunies au reste de la dissolution, sont évaporées dans un creuset de platine taré; quand l'excès d'ammoniaque est chassé, on dissout le résidu dans de l'eau contenant de l'acide sulfurique, et on dose enfin à l'état de sulfate de potasse par les procédés ordinaires.

Les auteurs n'ont pas réussi à préparer le bimolybdate de potasse. Quand on fait fondre le trimolybdate avec la quantité de carbonate de potasse nécessaire pour former du bimolybdate, on obtient, après calcination, une masse cristalline qui se dissout d'abord en petites quantités dans l'eau pour se décomposer ensuite en molybdate neutre et en trimolybdate.

Du reste, l'existence du bimolybdate de soude prouve que si les auteurs n'ont pas réussi à préparer le molybdate de potasse corres-

pondant, ce n'est pas une raison pour croire que ce molybdate n'existe pas.

Sel double de bimolybdate et de trimolybdate de potasse, $9\,MoO^3+4\,KO+6\,HO$. — En versant de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique concentré dans une dissolution d'acide molybdique faite avec du carbonate de potasse et en agitant constamment, il se forme un précipité qui se redissout aussitôt; à la fin cependant le liquide reste opalin; arrivé à ce point, il dépose peu à peu le molybdate double en question; ce sel se précipite aussitôt si on opère avec des dissolutions concentrées, et la séparation a lieu même quand la dissolution est encore alcaline.

Ces cristaux ne doivent pas être lavés avec de l'eau; il faut les exprimer, aussi vite que possible, entre des doubles de papier joseph.

Obtenu par cristallisation lente, ce sel se dépose en prismes à 6 pans, dont 4 sont prédominants; les deux autres sont surmontés de faces de troncature. S'il a cristallisé rapidement, il constitue des rhomboèdres microscopiques groupés en étoiles. Calciné, il perd son eau, fond, devient cristallin par refroidissement, et peu soluble dans l'eau.

En dissolution aqueuse, il se décompose très-rapidement; il ne se conserve parfaitement sec que dans les dissolutions dans lesquelles il s'est formé.

Si, au lieu de s'arrêter quand le précipité cesse de se redissoure, on continue à ajouter de l'acide nitrique, il se forme plusieurs combinaisons, parmi lesquelles on reconnaît le

Trimolybdate de potasse, $3\,MoO^3+KO+3\,HO$. — L'acide molybdique a beaucoup de tendance à produire ce sel qui se forme très-facilement quand on place le sel double précédent dans de l'eau; la décomposition avance très-vite, et le trimolybdate se dépose en poudre fort peu soluble dans l'eau.

Cette décomposition qui, pour être complète, exige plusieurs jours, est singulièrement activée si l'on vient à chauffer la dissolution. Quand le précipité n'augmente plus en consistance ou en volume, on le recueille sur un filtre et on le lave avec de l'eau.

Avant de dessécher ce sel à 100°, il faut d'abord le sécher à l'air, car en l'exposant humide à 100°, il se dissout en partie dans son eau devenue chaude. Par la dessiccation, ce précipité diminue considérablement de volume.

On peut encore préparer ce sel en ajoutant un excès d'acide nitrique à une dissolution d'acide molybdique dans du carbonate de po-

tasse et en faisant reposer le tout pendant quelques jours. Il se sépare en même temps d'autres molybdates, les uns cristallisés, les autres amorphes; nous en parlerons plus bas.

Quand ce trimolybdate s'est formé rapidement, il se présente sous la forme d'un précipité blanc, volumineux, composé d'aiguilles microscopiques. Obtenu par formation lente, il constitue de longues aiguilles soyeuses qui conservent leur aspect même après la dessiccation. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout abondamment dans l'eau bouillante, et ne s'en sépare plus que très-lentement. Il est presque insoluble dans l'eau bouillante quand cette eau renferme du salpêtre.

Il fond quand on le chauffe, perd son eau, et se prend en masse cristalline par le refroidissement; en cet état, il est peu soluble dans l'eau bouillante.

Le *quadrimolybdate de potasse* $4MoO^3+KO$ se trouve parmi les produits de décomposition du sel double par l'acide nitrique; il est cristallin et insoluble dans l'eau; très-fusible, il se prend en masse cristalline en refroidissant.

Le *quintimolybdate de potasse* $5MoO^3+KO$ est de même origine que le précédent; c'est une poudre blanche d'un grain plus fin que celui du quatrimolybdate, et il traverse aisément les filtres.

MM. Struve et Svanberg mentionnent quelques autres sels de potasse qu'ils n'ont pas examinés particulièrement, entre autres un sel cristallisant en tables hexagonales, très-soluble dans l'eau; un autre qui se présente en rhomboèdres brillants, plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, se modifiant quand on évapore sa dissolution, et se transformant en trimolybdate de potasse. Il est fusible à chaud.

Un autre sel se produit parfois quand on chauffe les eaux mères qu'on avait préalablement précipitées par l'acide nitrique; il cristallise en prismes à 4 pans.

Sels de soude.

Molybdate neutre $MoO^3,NaO+2HO$. — On fait fondre de l'acide molybdique avec du carbonate dans les proportions nécessaires. Quand il ne se dégage plus d'acide carbonique, on laisse refroidir le creuset sur de l'acide sulfurique; aussitôt le tout se prend en une masse cristalline très-soluble dans l'eau; la dissolution, bien con-

centrée, cristallise très-facilement. Les cristaux sont de petits rhomboèdres aigus très-fusibles.

Le *bimolybdate de soude* $2MoO^3+NaO+HO$ se prépare comme le précédent; après la fusion, il constitue une masse cristalline qui se prend en aiguilles sous l'eau. Récemment fondu, il est peu soluble dans l'eau froide, et ne se dissout dans l'eau chaude qu'à la longue. Une fois en dissolution il ne se sépare pas facilement, même quand le liquide a été évaporé à consistance sirupeuse; au bout de quelques jours cependant il se dépose en prismes microscopiques très solubles dans l'eau.

Trimolybdate de soude $3MoO^3+NaO+7HO$. — Ce sel s'obtient quand on ajoute un excès d'acide nitrique à une dissolution d'acide molybdique dans le carbonate de soude; il constitue un précipité volumineux susceptible de cristalliser comme le sel de potasse correspondant.

En chauffant ce sel sous l'influence d'un courant d'hydrogène, il se forme du molybdate de soude neutre, et non pas une combinaison d'oxyde de molybdène et de soude, comme on aurait pu le penser en considérant les expériences de M. Woehler sur le tungstate de soude.

L'acide nitrique ne se comporte pas avec les molybdates de soude comme avec les sels correspondants de potasse; il ne produit pas cette masse de composés différents; cependant si l'on chauffe la dissolution nitrique de molybdate de soude, elle se trouble, et produit un précipité volumineux, jaunâtre, qui passe facilement à travers le filtre, ce qu'on peut éviter en ajoutant quelques gouttes d'acide nitrique. Ce précipité est difficile à laver. Après la dessiccation, le précipité est jaunâtre; soumis à la calcination, il perd une portion de son acide. Cette propriété, déjà observée par Bucholtz, pourra servir, dans certains cas, à la préparation de l'acide molybdique pur.

Sels ammoniacaux.

Ces sels forment une série tout aussi variée que les sels de potasse. Les auteurs ne les ont pas examinés avec autant de soin que les précédents, car ils se sont bornés à en doser l'acide en calcinant le sel dans un creuset taré.

Molybdate neutre d'ammoniaque MoO^3,AzH^4O. — Quand on dissout de l'acide molybdique dans un excès d'ammoniaque concentrée, et

qu'on ajoute de l'alcool à 45 pour 100, il se précipite des prismes microscopiques à 4 pans qu'on sèche rapidement sur la chaux vive.

Ce molybdate neutre se transforme rapidement en sel acide, et on peut poursuivre cette transformation quand on place le sel humecté sous le microscope.

Le *bimolybdate d'ammoniaque* $2MoO^3+AzH^4O$ se forme quand on évapore une dissolution ammoniacale d'acide molybdique; il se sépare en poudre cristalline; il faut avoir soin d'opérer toujours sous l'influence d'un excès d'ammoniaque.

Sel double de bimolybdate et de trimolybdate d'ammoniaque $2MoO^3+AzH^4O+3MoO^3+AzH^4O+3HO$. — En abandonnant à l'air une dissolution d'acide molybdique dans l'ammoniaque, ou en évaporant cette même liqueur jusqu'à cristallisation, il se forme de grands prismes à 6 pans : ils sont limpides et inaltérables à l'air.

Avec l'acide nitrique et les différents molybdates d'ammoniaque, on peut produire encore plusieurs autres combinaisons. On obtient ainsi un sel double qui se transforme, dans l'eau, en un sel soluble et en un sel insoluble cristallisant en aiguilles.

En dissolvant partiellement l'acide molybdique brut dans l'ammoniaque, on peut se procurer aisément un acide molybdique passablement pur, et qui ne renferme que des traces d'acide phosphorique.

Sels de baryte.

L'acide molybdique forme avec la baryte un grand nombre de combinaisons qui sont cristallines ou amorphes, solubles ou insolubles dans l'eau. Ces sels se préparent généralement par double décomposition au moyen du chlorure de baryum. Ici encore on remarque souvent ce cas si fréquent dans les doubles décompositions, à savoir que les molybdates de baryte renferment du molybdate d'ammoniaque qu'on ne peut pas lui enlever, même par l'eau bouillante. Ces quantités de sel ammoniacal sont trop petites pour être dosées convenablement, mais elles sont assez grandes pour influencer les résultats analytiques. Cette difficulté s'ajoute à une autre qui est inhérente aux obstacles qui s'opposent à la complète séparation de la baryte.

Voici comment les auteurs ont procédé pour analyser ces sels de baryte : Les pertes éprouvées par la calcination étaient considérées

comme de l'eau, ou comme de l'eau et de l'oxyde d'ammonium quand on a employé du molybdate d'ammoniaque. Le résidu calciné est traité ensuite par un excès d'acide sulfurique faible, puis soumis à l'évaporation jusqu'à ce que l'acide soit à peu près concentré ; en cet état, on laisse reposer pendant deux ou trois jours, ensuite on ajoute de l'eau, on filtre et on reprend plusieurs fois le précipité avec de l'eau chaude aiguisée de quelques gouttes d'acide sulfurique, et enfin on lave bien le précipité sur le filtre.

Molybdate de baryte neutre, MoO^3,BaO. — Ce sel constitue une poudre cristalline qui devient bleuâtre par la calcination; cette couleur provient sans doute de l'action réductrice de l'ammoniaque qui se dégage. Il est infusible et adhère fortement au verre.

Trimolybdate de baryte, $3MoO^3+BaO+3HO$. —Ce sel est fusible à chaud en se déshydratant complétement; par le refroidissement il devient cristallin et jaunâtre.

Quand on verse du chlorure de baryum dans le sel double ammoniacal décrit plus haut, il se produit un précipité blanc floconneux, assez soluble dans l'eau; calciné, il perd son eau, fond et devient cristallin au froid.

Ce composé ne peut pas être préparé avec le sel double de potasse; il se forme bien, mais son existence est très-éphémère ; il se décompose presque immédiatement en deux autres sels, l'un amorphe, l'autre cristallisé en petits prismes à 6 pans.

Cette série, déjà nombreuse, de sels de baryte augmente considérablement quand on traite l'un des sels précédents par l'acide nitrique ou par l'acide chlorhydrique. Tous ces sels sont cristallins.

Molybdate de baryte à 9 équivalents d'acide, $9MoO^3,BaO+4HO$. —Ce sel fut obtenu en traitant le molybdate neutre par l'acide nitrique faible. Il cristallise en petits prismes à 6 pans terminés aux extrémités par des faces terminales droites. Il est insoluble dans l'eau froide ou chaude et même dans l'eau aiguisée d'acide nitrique. Il est fusible et cristallisable par le refroidissement. L'acide sulfurique ou le mélange d'acide sulfurique et d'eau régale ne le décomposent qu'incomplétement ; aussi les auteurs l'ont-ils fait fondre avec du bisulfate de potasse pour pouvoir l'analyser.

Sels de plomb.

Molybdate neutre, MoO^3,PbO. — Il ne paraît pas qu'il existe plusieurs molybdates de plomb, du moins les auteurs ont-ils toujours

observé la formation du sel neutre, quel que fût le molybdate employé. Ce sel neutre fut préparé en précipitant du trimolybdate de potasse par du nitrate de plomb ; il se forme aussitôt un précipité floconneux peu soluble dans l'eau, et qui constitue, après dessiccation, une poudre blanche qui ne fond qu'à une très-haute température. L'analyse de ce sel est fort difficile à exécuter, et les auteurs n'ont pu réussir à opérer une séparation complète de ses éléments.

Sels d'argent.

Molybdate neutre, MoO^3, AgO. — En précipitant une dissolution de molybdate neutre de potasse par du nitrate d'argent, il se forme un précipité jaunâtre, floconneux, qui se rembrunit peu à peu à la lumière. Peu soluble dans l'eau pure, il l'est assez dans l'eau acidulée d'acide nitrique. L'argent fut dosé à l'état de chlorure, ce qui exige un excès d'acide chlorhydrique pour maintenir l'acide molybdique en dissolution. Le dosage de l'acide molybdique a été incomplet ; il paraît en effet qu'il s'en volatilise une portion à l'état de chlorure.

Molybdate acide d'argent, $5MoO^3+2AgO$. — Il se forme, à l'état de précipité floconneux, lorsqu'on traite une dissolution de trimolybdate de potasse par du nitrate d'argent. Il est assez soluble dans l'eau ; aussi quand on le lave bien, on obtient des combinaisons plus ou moins variées ; les résultats les plus rapprochés s'accordaient avec la formule ci-dessus que les auteurs groupent de diverses manières sans pouvoir justifier la dénomination de sel acide qu'ils donnent à ce molybdate, car il ne renferme pas d'eau.

Action de l'acide phosphorique sur l'acide molybdique.

L'étude de l'action que l'acide phosphorique exerce sur l'acide molybdique sort un peu du sujet que les auteurs se sont proposé d'examiner ; mais les résultats auxquels ils arrivent sont très-intéressants, et ils ajoutent quelques faits nouveaux à ce que Berzelius et M. Gmelin nous ont appris sur la singulière modification que l'acide molybdique éprouve dans ces circonstances.

Ce petit hors-d'œuvre de MM. Struve et Svanberg est encore important au point de vue de l'analyse, car il nous apprend à connaître un moyen pour constater la présence même de traces d'acide phosphorique, et nous ajouterons qu'à l'aide de ce moyen les auteurs

ont pu démontrer la présence de l'acide phosphorique dans toutes les roches, et pour ainsi dire dans tous les minéraux.

Traité par l'acide phosphorique en excès, l'acide molybdique, tel qu'on l'obtient après la calcination du molybdate d'ammoniaque, reste intact au fond du vase; mais il se dissout aussitôt dès qu'on chauffe, et la dissolution, évaporée rapidement, fournit une masse vitreuse, amorphe et déliquescente. Si on ajoute un peu d'eau, ce liquide bleuit, mais il perd cette couleur par l'évaporation. Avec un excès d'acide molybdique et en n'ajoutant l'acide phosphorique que peu à peu, l'acide molybdique devient jaune citron quand on chauffe; bientôt la liqueur jaunit elle-même, mais l'acide molybdique n'a été modifié que partiellement. Pour être certain de n'opérer que sur de l'acide molybdique, il est bon d'ajouter un peu d'acide nitrique.

Quand il ne se dissout plus d'acide molybdique, on filtre et on évapore; il reste une masse jaunâtre, amorphe, soluble dans l'eau et dans l'alcool; elle fonce en couleur par l'ébullition.

Chauffée dans un creuset de platine, la masse sèche devient verte, fond ensuite, et se concrète, par le refroidissement, en une masse vitreuse bleu foncé ou verte. Enfin au rouge blanc, elle perd un peu d'acide molybdique. Cette masse bleue est très-peu soluble dans l'eau froide. Avec l'eau chaude, elle forme une dissolution colorée qui, évaporée à l'abri de l'air, devient incolore pour jaunir ensuite. Cette couleur jaune se produit aussitôt par l'addition de quelques gouttes d'acide nitrique.

La combinaison jaune qui se produit ainsi est très-soluble dans l'ammoniaque; la dissolution est incolore, et ne se comporte en rien comme les molybdates d'ammoniaque cités plus haut. Les acides y produisent un précipité jaune toujours le même, quelle que soit la nature ou la quantité de l'agent précipitant.

Cette combinaison jaune renferme de l'ammoniaque, de l'eau, de l'acide phosphorique et de l'acide molybdique; elle s'obtient plus facilement en dissolvant l'acide molybdique dans un excès d'ammoniaque, ajoutant quelques gouttes de phosphate de soude, chauffant et versant enfin un excès d'acide nitrique ou chlorhydrique. Le corps jaune se précipite aussitôt.

Deux analyses ont fourni les nombres suivants :

Ammoniaque et eau.....	9,488
Acide phosphorique.....	3,631
Acide molybdique.....	86,881

Si on néglige l'acide phosphorique, on trouve que les nombres concordent assez bien avec ceux du quintimolybdate d'ammoniaque.

Ce sel perd son ammoniaque en présence de la potasse; il est amorphe, et le microscope n'y décèle rien de défini. Calciné il abandonne de l'ammoniaque et se transforme en une masse que l'acide nitrique attaque à chaud avec dégagement de vapeurs rouges; une portion de la matière se dissout ainsi, en formant une liqueur jaune; la partie que l'acide nitrique n'attaque pas est grisâtre et se comporte comme l'acide molybdique, en se dissolvant comme lui dans la potasse et l'ammoniaque, mais régénérant le corps jaune quand on ajoute de l'acide nitrique.

Cependant la dissolution jaune possède des propriétés tout à fait différentes. Étendue d'eau et exposée au froid, elle perd sa couleur jaune pour la reprendre quand on chauffe. Évaporée, sous l'influence d'un excès d'acide nitrique, elle fournit une cristallisation de rhomboèdres microscopiques peu stables, car, en absorbant de l'eau, les cristaux se dissolvent et se transforment en octaèdres réguliers. Ces deux sels sont très-solubles dans l'eau. Par une évaporation plus avancée ce sel jaune cristallise, se transforme dans la combinaison insoluble dont nous avons parlé plus haut.

En traitant par de la potasse le molybdate d'ammoniaque jaune dont il vient d'être question, il se forme une dissolution incolore, qui produit, par l'acide nitrique, un précipité cristallin jaune, soluble dans un excès du précipitant.

La composition de ce précipité correspond à celle du quintimolybdate de potasse, avec la différence que ce précipité, séché à 100°, renferme encore 2 équivalents d'eau.

Dissous dans l'ammoniaque, le sel ammonique jaune fournit, avec le chlorure de baryum, un précipité qui possède la composition du molybdate neutre de baryte examiné plus haut; il en diffère cependant en ce que l'acide chlorhydrique le précipite en jaune.

Il résulte donc de tout ce qui vient d'être dit, que l'acide phosphorique ne se combine que dans de faibles proportions avec l'acide molybdique, et de plus, que ces proportions sont très-variables; car, tandis que le sel ammonique renfermait environ 3 pour 100 d'acide phosphorique, le sel de baryte n'en renferme plus que 1 p. 100.

On peut se faire une idée de la sensibilité du réactif que les auteurs recommandent pour l'acide phosphorique, en dissolvant dans un acide de l'alumine retirée du feldspath, ajoutant du molybdate

d'ammoniaque pur et versant ensuite un excès d'acide ; il se produit aussitôt une coloration jaune très-vive, tandis que la réaction caractéristique des sels de magnésie ne se manifeste qu'au bout de quelques heures.

Les auteurs insistent encore sur l'opiniâtreté avec laquelle l'acide phosphorique s'attache à l'acide molybdique qui l'entraîne dans toutes ses combinaisons ; aussi, pour obtenir de l'acide molybdique pur, ils ne connaissent d'autre moyen que de préparer d'abord du sulfure de molybdène artificiel.

Composés chlorés de molybdène.

Nous ajouterons quelques faits nouveaux qui résultent des tentatives infructueuses faites par MM. Struve et Svanberg pour évaluer l'équivalent du molybdène au moyen des chlorures de ce métal.

L'histoire des chlorures de molybdène laisse d'ailleurs beaucoup à désirer. Le seul composé de cette série qui ait été analysé est le *biacichloride de molybdène* $Cl^3Mo + 2MoO^3$ étudié par M. H. Rose.

Ils l'ont préparé d'après le procédé de Berzelius, en chauffant de l'oxyde de molybdène sec dans un courant de chlore également privé d'eau. L'oxyde de molybdène a été préparé par la calcination d'un mélange de molybdate de potasse et de sel ammoniac.

Ce biacichloride constitue des lames jaunâtres qui n'offrent aucune trace de cristallisation, il renferme presque toujours un peu d'acide molybdique.

Le chlore ne peut pas être dosé à l'état de chlorure d'argent ; les auteurs se sont assurés que le précipité renferme toujours du molybdène.

MM. Struve et Svanberg ont encore obtenu plusieurs autres combinaisons chlorées en calcinant un mélange de charbon et d'oxyde de molybdène sous l'influence d'un courant de chlore. L'un de ces composés est le biacichloride, c'est le plus volatil ; un autre constituait des cristaux bruns, brillants, semblables à l'iode : c'est le composé décrit par Berzelius sous le nom de chloride molybdique ; il se dissout dans l'eau en la colorant en bleu ; l'ammoniaque précipite la liqueur en formant de l'oxyde rouge brun.

Les débris de charbon étaient recouverts d'une couche noire, inaltérable à l'air ; elle est insoluble dans l'eau et peu attaquable par les alcalis.

Enfin les parois intérieures du tube étaient tapissées d'une ma-

tière jaune, cristalline, qui paraît être fort peu volatile ; elle est très-soluble dans l'eau ; la dissolution bleuit peu à peu ; l'ammoniaque ne la précipite pas.

99. — Sur l'ilménium ; par M. H. Rose (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIII, p. 449).

M. H. Rose revient avec tous les détails imaginables sur les expériences qu'il a faites (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 100, et 1847, p. 156), pour prouver que l'ilménium n'existe pas, et que le prétendu acide ilménique n'est qu'un mélange d'acide niobique et d'acide tungstique, Il persiste plus que jamais dans son opinion, et il espère que M. Hermann finira par s'y rendre quand il aura pu répéter ces expériences décrites avec tant de soin.

Les résultats de M. H. Rose étant déjà consignés dans les précédents *Annuaires*, nous n'insisterons pas davantage sur ce mémoire.

100. — De l'influence de la température sur le poids spécifique de l'acide niobique ; par M. Rose (*L'Institut*, n° 759, p. 218).

Lorsqu'on produit l'acide niobique au moyen du chloride de niobium qu'on traite par l'eau, on peut l'obtenir ainsi tant à l'état cristallin qu'à l'état non cristallin. Lorsque le chlorure, immédiatement après sa séparation, est étendu d'eau et que l'acide niobique, qui en résulte, est débarrassé de l'acide chlorhydrique dans lequel il n'est pas soluble, il se présente, lorsqu'on l'examine au microscope, sous une forme qui n'est nullement cristalline. Après une calcination sur une lampe à alcool, il n'a éprouvé aucun changement, le poids spécifique est de 5,258 en moyenne de deux expériences. Mais si le chloride est exposé pendant plusieurs jours à l'action de l'air, il ne s'effleurit point, il dégage seulement des vapeurs d'acide chlorhydrique gazeux. Si alors on traite par l'eau, celle-ci absorbe sans élévation de température, un peu d'acide chlorhydrique, dont la plus grande partie s'est déjà évaporée. Observé au microscope, l'acide niobique lavé se présente sous la forme de cristaux translucides, et après une faible calcination sur la lampe à alcool, cet acide a un poids spécifique de 4,664.

Quand l'acide niobique cristallisé ou amorphe est exposé à la plus forte chaleur d'un four à porcelaine, cet acide ne fond pas ordinairement, mais se réduit en une masse qui, par la pression se trans-

forme en une poudre grossière, et, sous le microscope, on voit qu'elle se compose de cristaux translucides. Le poids spécifique de cet acide calciné est 4,602.

Cet acide cristallisé, qui a été soumis au feu d'un four à porcelaine, est donc un peu plus léger que celui également cristallisé qu'on obtient du chloride et dont le poids spécifique est 4,664. Mais malgré ces différences, M. Rose considère ces états de densité des acides obtenus par les deux méthodes, comme égaux, et attribue le poids spécifique un peu plus élevé de l'acide préparé avec le chloride à un mélange d'un peu d'acide amorphe.

A l'état amorphe l'acide est donc notablement plus dense qu'à l'état de cristaux. Les densités sont dans le rapport de 1 à 0,875. Ce fait est entièrement contraire à l'opinion admise qu'un corps à l'état amorphe a une densité moindre qu'à l'état de cristaux.

Il paraît qu'il existe dans l'acide niobique un troisième état de densité sous lequel il a un poids spécifique plus faible que celui des cristaux. Cet acide apparaît sous cet état lorsqu'il a été préparé par le chloride et soumis à un feu soutenu de charbon de bois. Il a présenté alors dans deux expériences un poids spécifique de 4,5674 et 4,581. Au microscope on lui reconnaît une forme cristalline, qu'on n'a pu déterminer.

101. — Sur la densité de l'acide pélopique; par M. H. Rose (*L'Institut*, n° 776, p. 352).

L'acide pélopique subit, dans sa densité, des variations généralement analogues à celles qui s'observent dans l'acide niobique.

Le chloride pélopique, décomposé par l'eau, immédiatement après sa préparation, donne un acide pélopique amorphe, qui pèse 6,236. Chauffé à un feu de charbon de bois, cet acide acquiert une densité plus forte de 6,416 au bout d'une heure, et de 6,725 au bout de trois heures; mais est-il soumis au feu le plus fort d'un four à porcelaine, sa densité décroît et s'abaisse jusqu'à 5,7887. L'acide pélopique présente, après cette haute température, un aspect cristallin. Il est encore cristallisé lorsque le chloride pélopique a été décomposé peu à peu par l'humidité de l'air, et dans ce dernier cas, sa densité, assez variable, peut être réduite à 5, 495.

Voici maintenant deux différences importantes entre les acides niobique et pélopique : 1° la densité de l'acide pélopique augmente lorsqu'on expose l'acide séché seulement sur la lampe à alcool, à un

feu très-ardent de charbon de bois; celle de l'acide niobique décroît au contraire; 2° l'acide niobique cristallisé, obtenu avec le chloride, présente presque la même analogie que l'acide qui a été exposé au feu du four à porcelaine ; il n'en est pas de même de l'acide pélopique.

102.—Sur la densité de l'acide tantalique; par M. H. Rose (*L'Institut*, n° 778, p. 367).

L'acide tantalique, retiré du chlorure par l'action de l'eau, est amorphe ; celui qui provient de l'action de l'air humide est cristallisé. Ces deux acides chauffés ensuite sur une lampe à esprit-de-vin jusqu'au moment où le phénomène lumineux se présente ont une densité presque identique : 7,280 pour l'acide amorphe et 7,284 pour l'acide cristallisé. Chauffé au charbon de bois, l'acide augmente de densité et arrive à peser 7,851. A la chaleur d'un four à porcelaine, la densité s'affaiblit un peu et descend de 7,851 à 7,783.

Un acide, préparé avec le sulfate, a pris au four à porcelaine une densité de 8,257. De sorte que l'acide tantalique ne peut être amené, par les hautes températures, à une densité constante qu'on obtient, au contraire, assez rarement avec les acides niobique et pélopique.

103. — Sur le poids atomique du mercure; par M. Svanberg (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 468).

On sait que MM. Erdmann et Marchand, qui ont déterminé l'équivalent du mercure (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 143), ont trouvé le nombre 1250,9.

C'est aussi, sensiblement, le nombre trouvé par M. Millon (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 205). MM. Erdmann et Marchand ont déterminé cet équivalent en dosant le mercure contenu dans une quantité connue d'oxyde.

Pensant que, pendant la préparation de l'oxyde par la décomposition du nitrate, il a pu se réduire un peu d'oxyde à l'état de métal ou à l'état de protoxyde, ou qu'il a pu rester un peu de nitrate, M. Svanberg a soumis les expériences de MM. Erdmann et Marchand à une révision ; il est vrai que ses recherches ne prouvent ni pour ni contre celles de ces chimistes.

Après avoir essayé, sans succès, toutes sortes de méthodes, M. Svanberg s'arrête à un procédé déjà employé par M. Millon pour déterminer l'équivalent du mercure, à l'exception toutefois

qu'il n'opère pas la distillation du mercure dans un courant d'hydrogène ; aussi M. Svanberg obtient-il le nombre peu probable de 1248,27 déduit d'une moyenne de trois expériences, nombre auquel il n'attache pas lui-même une grande confiance.

104. — Sur la congélation du mercure et sur sa chaleur latente de fusion ; par M. C. C. Person (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIV, p. 257).

Cette note contient des indications très-intéressantes sur les moyens de produire de grands abaissements de température ; nous les traduisons textuellement : « On sait que le chlorure de calcium doit être employé avec toute son eau de cristallisation, qui est de 6 atomes, et que cependant il doit être en poudre fine et sèche. Pour l'avoir ainsi, on conseille de le pulvériser et de le tamiser par un temps sec et froid, lorsqu'il n'a pas encore toute son eau de cristallisation ; il faut ensuite le laisser à l'air, en le remuant de temps en temps jusqu'à ce qu'il l'ait prise, ce dont on s'assure par des pesées. Afin d'éviter ces manipulations pénibles, qui ne donnent pas d'ailleurs un résultat certain, j'ai déterminé le point d'ébullition d'une dissolution de chlorure calcique au moment où l'eau qu'elle renferme se réduit précisément à l'eau de cristallisation ; ce point est vers 129°. On laisse alors refroidir ; puis, quand la cristallisation commence, ce qui arrive vers 29°, on racle les parois avec une spatule de fer, et, en agitant, on trouble continuellement la cristallisation jusqu'à ce que tout soit solidifié. On a de cette manière une poudre blanche et très-fine qui occupe un volume deux ou trois fois aussi considérable que celui de la dissolution. On l'enferme immédiatement dans des flacons à l'émeri à large ouverture, dont on a noté le poids. Le sel prend un peu d'eau pendant cette manipulation ; mais cela ne fait que compléter son eau de cristallisation si l'on a chauffé jusqu'à 129°, en supposant d'ailleurs qu'on opère par un temps sec et froid.

« Il est essentiel que la neige qu'on va mêler avec le sel soit parfaitement sèche ; c'est ce qu'on obtient aisément en l'enfermant dans un vase entouré d'un mélange réfrigérant où on l'agite de temps en temps ; elle se réduit alors en une poussière fine qui ne s'attache plus ni aux parois ni à la spatule, et qui coule comme du sable dans un sablier.

« Les proportions les plus convenables pour avoir le maximum de

froid avec le chlorure de calcium et la neige sont de 4 parties de sel en poids contre 3 parties de neige. On peut augmenter impunément la dose de sel, mais non pas celle de neige. Quand on opère sur une masse un peu considérable, on ne gagne rien à faire refroidir d'avance le sel et la neige ; on descend toujours à la même température, qui est de 48°,5 au-dessous de zéro sur un thermomètre à alcool presque absolu.

« On sait que le mélange réfrigérant ordinaire de sel marin et de glace produit également un froid limité, quelle que soit la température initiale du sel et de la glace. On admet ordinairement — 18 à — 20° pour cette limite ; j'ai constaté que la véritable limite était — 21°,3 ; quand on ne descend pas à cette température, c'est qu'une partie de la glace était déjà fondue ou que le mélange a été mal fait.

« Pour empêcher la fusion trop prompte des mélanges réfrigérants par la chaleur qui vient du dehors, j'opère dans un système de vases métalliques très-minces, renfermés les uns dans les autres et laissant entre eux des coussins d'air d'environ 3 centimètres d'épaisseur. Deux ou trois enveloppes, ainsi disposées avec des couvercles convenables, constituent, surtout quand elles sont bien sèches, un moyen très-efficace d'empêcher le réchauffement. Par exemple, en opérant sur 2 ou 3 kilogrammes du mélange ordinaire de sel marin et de glace pilée, la température de — 21°,3 reste fixe pendant 2 ou 3 heures; ce qui fournit un moyen commode de rapporter le thermomètre à alcool au thermomètre à mercure dans les basses températures. J'ai trouvé ainsi que le thermomètre à alcool précité marquait — 20°,3 dans le mélange où le thermomètre à mercure marquait — 21°,3 ; dans ces basses températures, il y a donc 1° sur 20° à ajouter au thermomètre à alcool pour avoir l'indication du thermomètre à mercure. Les thermomètres à air et à mercure s'accordent jusqu'à — 36°, d'après les expériences de Dulong et Petit; on peut conclure que le maximum de froid par le chlorure de calcium et la neige est de — 51° sur le thermomètre à air, et que, sur ce même thermomètre, le point de congélation du mercure est — 41°.

« Dans l'appareil à vases concentriques, on fait geler 7 à 800 grammes de mercure avec 400 grammes de chlorure calcique et 300 grammes de neige, en opérant par un temps sec à 2 ou 3° au-dessous de zéro. Dans des circonstances moins favorables il faut deux mélanges; le temps nécessaire à la congélation est de 40 à

50 minutes. Le mercure est contenu dans une petite bouteille cylindrique de cuivre gratté, revêtue intérieurement d'une couche de cire pour empêcher l'amalgamation. Cette bouteille entre exactement dans un étui également en cuivre gratté qui plonge au milieu du mélange réfrigérant. Voici la marche des températures dans deux expériences où l'on opérait sur 705 grammes de mercure.

« *Première expérience*, 12 février 1847 : température ambiante, — 2°; temps très-sec. L'étui contenant la bouteille et le mercure est refroidi d'avance, dans un mélange de chlorure sodique et de glace, à — 21°. Le mélange de chlorure calcique et de neige est fait à $10^h\ 15^m$; l'installation du mercure dans le mélange est terminée à $10^h\ 19^m$.

HEURE.	THERMOMÈTRE dans le mélange.	THERMOMÈTRE en contact avec le mercure.
$10^h\ 23^m$.....	— 48,1	»
11 27	— 48,3	»
11 00	— 47,4	»
11 15	— 46,4	»
11 35	— 44,4	— 41,5
11 47	— 43,3	— 42,2
11 52	— 42,6	— 42,1

« Le thermomètre n'a été introduit dans la bouteille qu'après la congélation. Le mercure ayant été enlevé et l'appareil refermé, le mélange à $1^h\ 25^m$ était encore à — 40°, ce qui répond à — 42° du thermomètre à air. Ainsi, malgré la chaleur apportée par le mercure, la bouteille et l'étui, le mélange est resté 3 heures au-dessous de la température, où le mercure se congèle.

« *Deuxième expérience*, 15 février 1847 : jour de dégel; temps très-humide; température ambiante, + 4°. On emploie deux mélanges, mais seulement 300 grammes de sel pour chacun. »

PREMIER MÉLANGE.		SECOND MÉLANGE.		
HEURE.	THERMOMÈTRE dans le mélange.	HEURE.	THERMOMÈTRE dans le mélange.	THERMOMÈTRE sur le mercure.
11h 15m. .	— 46,3	12h 20m. . .	46,0	»
11 30 . . .	— 45,0	12 34 . . .	45,5	»
11 43 . . .	— 44,0	12 39 . . .	44,5	— 41,0
12 3 . . .	— 41,0	12 45 . . .	44,0	— 42,0
		12 52 . . .	43,0	— 42,7

Après avoir décrit la méthode qu'il emploie pour déterminer la chaleur de fusion, M. Person ajoute : « La moyenne des trois expériences est 2,82 ; mais j'adopterai plutôt la moyenne des deux dernières, qui est de 2,84.

« Ainsi on trouve que pour fondre 1 kilogramme de mercure, il ne faut pas tout à fait autant de chaleur que pour élever de 3° la température de 1 kilogramme d'eau.

« En désignant par l et L les chaleurs latentes du mercure et de l'eau, on a :

$$\frac{l}{L} = \frac{2,84}{79,25} = 0,0358,$$

c'est-à-dire que le rapport des chaleurs latentes est à peu près le même que celui des chaleurs spécifiques, qui est 0,0333. Il en résulte que, pour le mercure comme pour l'eau, la chaleur nécessaire à la fusion est à peu près quatre-vingts fois celle qui fait varier de 1° la température du liquide.

« J'ai fait observer, dans une autre occasion, que les quantités de chaleur nécessaires pour fondre les métaux suivaient l'ordre de la ténacité ; de sorte que le plomb, qui était le moins tenace de ceux que j'eusse alors étudiés, était aussi celui qui, pour se fondre, exigeait la moindre dépense de chaleur. Mais puisqu'il ne faut que $2^{cal},84$ pour fondre 1 gramme de mercure, tandis qu'il en faut 5,37 pour fondre 1 gramme de plomb, on peut conclure, avec une grande vraisemblance, que la cohésion du mercure solide est encore moindre que celle du plomb. »

105. — Recherches sur les oxydochlorures de mercure; par M. C. Roucher (*Communiqué*).

Les faits recueillis dans ce travail sont relatifs à l'action du bichlorure de mercure sur le bioxyde du même métal : 1° en présence de l'eau, 2° en présence de l'alcool, et se partagent naturellement, dans chacun de ces chapitres, en deux ordres, suivant qu'ils résultent du contact du bichlorure avec la modification jaune ou avec la modification rouge de l'oxyde mercurique.

Action, *en présence de l'eau ;* oxyde rouge.

M. Roucher a déjà signalé, dans cette action, la formation de prismes obliques à base rhombe tronqués sur deux arêtes verticales; ces prismes d'un blanc jaunâtre ont pour formule

$$2HgCl, HgO;$$

ils se forment en employant la solution de bichlorure, *à chaud.* Il se produit en même temps des paillettes noires brillantes qui contiennent

$$HgCl, 2HgO.$$

Lorsque la solution aqueuse de bichlorure de mercure est froide et qu'on l'agite avec du bioxyde de mercure en excès, tout le bichlorure se porte sur l'oxyde, au point qu'en filtrant ensuite la liqueur on y trouve à peine des traces de métal. La solution de bichlorure est-elle en grand excès, il se forme du chlormercurate bimercurique HgCl,2HgO, à paillettes noires. Mais verse-t-on une petite quantité de solution mercurielle sur le bioxyde, celui-ci augmente de volume, devient floconneux, prend une teinte jaune pâle, et renouvelant la solution, à des intervalles rapprochés, jusqu'à ce que la teinte jaune ne change plus, on finit par obtenir une poudre jaune serin très-fine, qui se compose de lamelles microscopiques, rhomboïdales, étroites et très-allongées; ce composé, que l'eau froide n'altère pas, renferme

$$HgCl, 6HgO + HO.$$

Pour obtenir l'hydrate précédent il faut employer de 2 à 3 parties de solution de bichlorure pour 1 partie d'oxyde; si l'on emploie 4 parties de solution de bichlorure, que l'on renouvelle comme précédemment à plusieurs reprises, il se forme une poudre d'un brun clair composée de HgCl,6HgO. Avec 6 à 8 parties de solution de

bichlorure, il se fait du chlormercurate quadrimercurique, d'un brun foncé : HgCl,4HgO.

En triturant continuellement 25 à 30 grammes d'oxyde rouge, sur lequel on verse, en le renouvelant souvent et à intervalles très-courts, un volume de 15 à 20 centimètres cubes de solution mercurielle, il se forme, par le frottement prolongé, des cristaux noirs, très-lourds, si petits qu'on ne peut les définir, même au microscope, et qui ont pour formule

HgCl, 4HgO.

L'alcool et l'eau froide ne détruisent pas cet oxydochlorure; l'eau bouillante laisse un résidu d'oxyde rouge de mercure, et elle abandonne des paillettes brunes qui contiennent aussi HgCl,4HgO.

Action, *en présence de l'eau;* oxyde jaune.

La solution bouillante de bichlorure de mercure fournit avec l'oxyde jaune les mêmes composés qu'avec l'oxyde rouge; c'est le chlormercurate bimercurique noir HgCl,2HgO qui est le produit constant de la réaction. L'on ne sépare par la potasse que de l'oxyde rouge, ce qui indique qu'il s'est fait, dans la liqueur chaude, une transformation isomérique de l'oxyde jaune en oxyde rouge.

Si l'ébullition n'est pas très-prolongée, il se produit avec le chlormercurate bimercurique une poudre jaune légère qui contient

HgCl, 3HgO.

A froid il se fait du chlormercurate sémercurique à oyxde jaune HgCl,6HgO; par un contact très-prolongé, la proportion de bichlorure, double, et l'on a une poudre jaune HgCl,3HgO.

Action, *en présence de l'alcool;* oxyde rouge.

C'est encore le chlormercurate bimercurique, noir, cristallin HgCl,2HgO qui prend naissance; par une ébullition prolongée, à froid, on arrive au même résultat, mais au bout d'un temps fort long.

Si le bioxyde est en excès, la solution de bichlorure ne le modifie qu'après plusieurs jours, encore cette modification est-elle partielle.

Action, *en présence de l'alcool;* oxyde jaune.

Si le contact a lieu à froid, l'oxyde jaune ne change pas d'aspect, mais il n'en fixe pas moins du bichlorure de mercure et devient HgCl,3HgO.

Par une ébullition prolongée, il se produit du chlormercurate bimercurique noir $HgCl,2HgO$.

M. Roucher termine son travail par un tableau où il présente les oxydochlorures de mercure connus jusqu'ici; il y joint les circonstances principales de leur formation et entre dans des considérations fort intéressantes sur l'influence des dissolvants, de la température, du contact plus ou moins prolongé, du frottement, et nous renvoyons au mémoire original, où le détail des expériences ne laisse rien à désirer. Ce mémoire est inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique.*

106. — Sur les nitrates de mercure; par M. Ch. Gerhardt (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 432).

Il y avait un sujet récemment élaboré avec conscience par M. Lefort : ce chimiste avait donné, on peut le dire, un modèle de soin et de patience dans l'étude des nitrates de protoxyde de mercure. Les formules étaient calculées fidèlement sur les faits d'analyse, mais elles ne l'étaient pas sur les idées de M. Gerhardt. On devine aussitôt le raisonnement de celui-ci, qui peut se traduire de la manière suivante : « Les formules de M. Lefort ne peuvent pas être exactes, puisqu'elles ne s'accordent pas avec *mes* lois; donc elles ne sont pas exactes, donc ses méthodes d'analyse sont incorrectes, etc. » Il fallait absolument à M. Gerhardt de 1 à 2 pour 100 de mercure de plus, ou plutôt tantôt 1 et tantôt 2 pour 100 de plus, et c'est justement là l'erreur dont la méthode est susceptible. Le chimiste de Montpellier ne réfléchit pas que la même méthode donne, à côté des résultats qu'il refuse, d'autres résultats qu'il accepte, et qu'il s'agit de sels presque identiques, analysés tous avec le même soin et le même scrupule.

Voilà pour le raisonnement de M. Gerhardt: maintenant, s'il faut citer un nouvel exemple de la valeur des méthodes auxquelles il se confie, nous donnerons celui-ci comme échantillon : « Les nitrates de mercure, chauffés à 300°, laissent de l'oxyde mercurique *entièrement pur*, dont la proportion donne d'une manière très-rigoureuse la quantité de mercure qu'ils renferment. » L'auteur a-t-il exécuté une seule fois la méthode qu'il indique? Nous en doutons.

107. — Recherches sur l'action chimique de quelques acides et de quelques sels acides sur le chlorure amidomercurique; par M. C. Kosmann (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XIV, p. 321).

Bien que l'auteur débute par une indication insuffisante du mode préparatoire qu'il applique au précipité blanc, sur les transformations duquel repose tout son travail, il est fort probable qu'il a employé le chlorure ammonimercurique $HgCl, HgAzH^2$.

Acide sulfurique et précipité blanc. — Le précipité blanc a été mis en ébullition dans de l'eau rendue acide par l'acide sulfurique en quantité suffisante pour qu'il y fût entièrement dissous. La liqueur filtrée fut évaporée à l'étuve, jusqu'à ce qu'elle fournît des cristaux qui furent séparés de l'eau mère. Les cristaux, qui étaient des lames feuilletées blanches, furent exprimés entre des feuilles de papier joseph et analysés; ils ont pour formule

$$2(SO^3, HgO) + HgCl + AzH^3, HCl.$$

Les eaux mères renferment du sulfate d'ammoniaque et de mercure.

Acide nitrique. — L'eau fortement acidifiée par cet acide n'agit que très-faiblement à froid sur le précipité blanc; mais celui-ci disparaît lorsqu'on chauffe : et la liqueur filtrée et évaporée donne des lames blanches douées d'un éclat argentin; l'eau mère évaporée de nouveau fournit encore de petits prismes obliques doués aussi de l'éclat métallique. Les premiers cristaux renferment

$$4(HgCl) + AzO^5, AzH^3, HO.$$

Les seconds cristaux n'ont pas été suffisamment examinés.

M. Kosmann signale ensuite un triple chlorure de mercure de sodium et d'ammonium, mais les nombres d'analyse s'accordent trop mal avec les nombres de la formule qu'il calcule pour que nous reproduisions celle-ci.

La réaction du bioxalate de potasse sur le précipité blanc a fourni de l'acide carbonique et de l'oxalate mercureux. Mais ce fait n'a rien d'imprévu depuis que l'on sait que les oxalates de potasse agissent de la même façon sur le bichlorure de mercure.

Le bitartrate de potasse et l'acide acétique donnent aussi naissance à un dégagement d'acide carbonique lorsqu'on les fait agir sur le

précipité blanc; quant aux différents sels qui en résultent, ils sont trop peu étudiés et trop peu définis pour que nous transcrivions ici les indications de l'auteur.

Il assure, en terminant, que le sulfate de quinine réagit sur le précipité blanc et qu'il se produit une combinaison de 12 équivalents de sulfate de quinine avec 2 équivalents d'eau et 1 équivalent du sel mixte précédemment décrit :

$$2(SO^3, HgO) + HgCl + AzH^3, HCl.$$

108. — Sur la réduction du chlorure d'argent; par M. Mohr (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 65).

M. Grégory a publié dans le temps un procédé pour réduire le chlorure d'argent, procédé qui consiste à décomposer ce chlorure par la potasse, ce qui le transforme en oxyde.

M. Mohr fait voir que la réduction n'est jamais complète et qu'il reste toujours une portion de chlorure quand on dissout l'oxyde formé, dans l'acide nitrique.

M. Mohr arrive à une décomposition plus complète en délayant le chlorure d'argent dans l'eau et l'introduisant humide dans la dissolution bouillante de potasse.

Néanmoins il donne la préférence au procédé de M. Levol (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 159).

109. — Sur la présence du platine dans les monnaies aurifères; par M. Pettenkofer (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIV, p. 316).

Il paraît que le platine est moins rare qu'on ne l'a cru jusqu'à ce jour; M. Pettenkofer l'a, en effet, rencontré partout dans l'argent du commerce. Quand on précipite par l'acide chlorhydrique les dissolutions de nitrate d'argent provenant des essais, et qu'on évapore avec précaution la liqueur, on obtient, dit-il, un résidu qui constitue du chlorure de platine et qui précipite par conséquent avec le chlorure ammonique.

Cette découverte du platine dans les alliages d'or et d'argent explique maintenant la nécessité dans laquelle on se trouve, pour obtenir un or malléable, de faire fondre ce métal avec du nitre.

Le nitre retient le platine qui rendait l'or cassant; mais ces scories retiennent également 1 à 1 $\frac{1}{4}$ pour 100 d'or.

M. Pettenkofer annonce pour bientôt, un procédé très-économique pour séparer le platine de ces alliages qui en renferment en moyenne un cent millième.

Il en a retiré près de 500 grammes des scories de nitre provenant du départ de ces alliages dans l'établissement de la monnaie à Munich.

110. — Recherches sur les divers composés platiniques dérivés du sel vert de Magnus; par M. Raewsky (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXII, p. 278).

Dans un premier extrait (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 116) nous avons donné une idée des composés découverts par M. Raewski. Aujourd'hui il fournit, sur le même sujet, des indications plus détaillées.

L'auteur pense que le dépôt de platine formé par l'action de l'acide nitrique sur le sel vert de Magnus, tient à une décomposition partielle de ce dernier, qui s'altère en effet de 200 à 220° sans changer d'aspect. On obtient alors un dépôt grisâtre qui ressemble à l'éponge de platine; mais ce n'est point du platine pur. La calcination en diminue notablement le poids et fait éprouver au produit une déflagration sensible.

M. Raewsky décrit aussi le carbonate et l'oxalate de ses séries, qu'il formule ainsi :

$$\text{Carbonate}\quad 2CO^2 + Pt^2O^3Cl + 2(AzH^3, HO),$$
$$\text{Oxalate}\quad 2C^2O^3 + Pt^2O^3Cl + 2(AzH^3, HO).$$

111. — Sur le palladium; par M. Fischer (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIV, p. 260).

On sait que le palladium se dissout dans l'acide nitrique sans dégagement de gaz; il se forme de l'acide nitreux qui empêche peu à peu la dissolution du métal restant. En évaporant sur la chaux vive on obtient le nitrate, qui se décompose, d'après M. Kane, en nitrate basique quand on étend d'eau sa dissolution concentrée. Ce sel basique se forme encore quand on abandonne cette dissolution concentrée à elle-même, et la dissolution est complétement exempte de palladium.

Si l'on a évaporé la dissolution à chaud, le résidu a perdu la propriété de se dissoudre.

Il résulte de là que le nitrate de protoxyde de palladium possède une très-grande tendance à former des sels basiques; on favorise cette tendance en ajoutant du salpêtre ou du sel marin à la dissolution.

L'acide sulfurique n'attaque pas le palladium écroui; mais le métal en éponge ou en poudre se dissout à chaud en brunissant, et quand on continue à chauffer, le sel se dépose à l'état de poudre brune. Cependant on ne peut pas préparer le sulfate neutre par ce procédé, parce que l'acide sulfurique en excès se dégage à une température à laquelle le sel se décompose.

Au contact de l'air, l'acide chlorhydrique dissout lentement ce métal quand il est en éponge ou en poudre. Mais quand on fait intervenir le chlore, la dissolution s'opère très-rapidement même avec le métal écroui. En ajoutant de l'acide nitrique, il se forme du nitrate en sus du chlorure. En évaporant sur la chaux vive, le chlorure se dépose en cristaux prismatiques qui ne deviennent déliquescents que quand ils renferment un peu de nitrate.

Les autres acides sont sans action sur le palladium.

La potasse et la soude produisent dans la dissolution du nitrate de palladium un précipité de sel basique insoluble dans un excès de potasse. Par l'ébullition ce précipité perd son acide et se transforme en hydrate de protoxyde.

La dissolution acide n'est pas d'abord précipitée par la potasse; mais à la longue il se forme un précipité semblable au précédent.

Les carbonates alcalins ne précipitent aucune de ces dissolutions. Quand on fait bouillir, le palladium se dépose presque en entier à l'état de carbonate basique brun.

Le sulfate et le chlorure se comportent d'une manière analogue; mais les alcalis déterminent dans les dissolutions de ces sels un précipité qui se dissout à chaud dans un excès d'alcali.

L'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque se comportent d'une manière différente. Le nitrate est précipité en brun, mais le précipité est insoluble dans un excès du précipitant ; la précipitation n'est qu'incomplète et la dissolution est incolore.

Le sulfate n'est troublé que quand il est neutre; un excès d'ammoniaque redissout le dépôt; cet alcali précipite également le chlorure, un excès communique au précipité une couleur fleur de pêcher; ce précipité se dissout dans l'ammoniaque, surtout à chaud.

On sait par les recherches de MM. Fehling et Kane, que l'am-

moniaque forme facilement des sels doubles avec des sels de palladium qui tous se rangent en deux groupes : l'un formant des combinaisons jaunes composées de 1 équivalent de sel et de 1 équivalent d'ammoniaque ; l'autre comprenant les combinaisons blanches formées de 1 équivalent de sel sur 2 équivalents d'ammoniaque.

M. Fischer parle vaguement d'un sel double prismatique jaune, formé de nitrite de palladium et de nitrite de potasse ; il mentionne encore un sel analogue renfermant du nitrite de soude.

M. Fischer conteste les résultats de M. Kane.

Comme propriété caractéristique du palladium, M. Fischer recommande la propriété des dissolutions de ce métal de produire avec le protochlorure d'étain, un précipité qui forme une dissolution verte par l'acide chlorhydrique. Cette couleur est encore sensible avec une dissolution qui ne renferme que $\frac{1}{100000}$ de métal.

112. — Sur deux nouveaux sels d'or ; par M. J. B. Reade (*L'Institut*, n° 738, p. 66).

Ces deux sels résulteraient de l'action de l'hydriodate d'ammoniaque sur l'or métallique ; mais cette note est dépourvue des détails qui devraient accompagner ce fait intéressant.

113. — De l'emploi de l'hydrogène sulfuré dans les analyses par la voie sèche ; par M. Ebelmen (*L'Institut*, n° 746, p. 119).

L'hydrogène sulfuré est employé, comme on sait, par voie humide, dans un grand nombre de recherches, pour séparer certains métaux les uns des autres ; M. Ebelmen propose de l'employer également aux analyses par la voie sèche.

1° *Séparation du manganèse et du cobalt.* — La séparation exacte de ces deux métaux a présenté jusqu'à présent les plus grandes difficultés. Le procédé employé par M. Ebelmen consiste à traiter le mélange pur des deux oxydes par un courant d'hydrogène sulfuré, à une température un peu inférieure au rouge. Les deux oxydes se changent facilement en sulfures. On traite ensuite le mélange des deux sulfures par de l'acide chlorhydrique très-étendu et à froid. Le sulfure de manganèse seul se dissout. Plusieurs expériences ont été faites par M. Ebelmen sur des mélanges formés de quantités connues de chacun des deux oxydes. Elles ont montré que le procédé conduisait à des résultats absolument exacts, et qu'il ne restait jamais ni trace de manganèse dans le cobalt, ni trace de cobalt dans

le manganèse. On peut reconnaître et doser ainsi dans les oxydes de manganèse naturels les plus faibles portions de cobalt. Le même procédé a été appliqué à la séparation du nickel et du manganèse. La séparation est tout aussi nette qu'entre le manganèse et le cobalt.

2° La volatilité de certains sulfures à une température un peu élevée permet d'employer l'hydrogène sulfuré comme moyen de séparation dans quelques autres cas. Ainsi, en traitant par l'hydrogène sulfuré à chaud l'arséniate d'oxyde d'étain, on volatilise tout l'arsenic à l'état de sulfure, et il ne reste que du sulfure d'étain. On peut effectuer aussi la séparation de l'arsenic et de l'étain, séparation considérée jusqu'ici comme un des problèmes les plus difficiles de l'analyse chimique.

L'arséniate de fer, traité par voie sèche au moyen de l'hydrogène sulfuré, ne retient pas du tout d'arsenic. Le fer reste en entier à l'état de sulfure.

114. — Dosage de l'acide carbonique; par M. Vohl (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 247 et 377).

Dans le dernier *Annuaire*, p. 132, nous avons parlé d'une méthode de dosage du chrome, indiquée par M. Vohl. Ce dosage se faisait au moyen de l'appareil de MM. Will et Frésénius. M. Vohl vient de modifier cet appareil, et il croit l'avoir rendu plus commode; le principe est toujours le même, et par conséquent cet appareil peut toujours s'employer pour évaluer la richesse des alcalis du commerce et celle du manganèse.

L'auteur l'applique également au dosage de l'acide carbonique des cendres de plantes; mais comme il y a en outre des chlorures alcalins, des sulfures et des hyposulfites en présence, M. Vohl propose de se débarrasser de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfhydrique au moyen de l'oxyde de mercure, et de l'acide sulfureux au moyen du chlorure de mercure.

Dans les cas où l'on n'a à opérer que sur peu d'acide carbonique et où il est difficile, sinon impossible, de doser par la pesée, M. Vohl propose un moyen qui est, dans tous les cas, plus exact que celui qui consistait à introduire, dans un tube gradué plein de mercure, le carbonate placé dans du papier, et à décomposer ce carbonate, dans l'intérieur du tube, au moyen de l'acide chlorhydrique.

Voici comment il faut opérer : on prend un tube barométrique

d'à peu près 1 décimètre de long, et on l'étire à une extrémité; l'autre bout est ramené au tiers du diamètre par la fusion des bords. C'est dans ce tube qu'on place la substance à examiner; la partie étirée se bouche au moyen d'un tampon de coton. Quand la substance est introduite et que la pesée est faite, on ferme la pointe avec le doigt, et on remplit le tube d'eau au moyen d'une pipette; on ferme ensuite l'autre ouverture avec le doigt, et on introduit le système, la pointe en haut, dans un tube gradué plein de mercure. Si maintenant on fait arriver de l'acide sulfurique, préalablement saturé d'acide carbonique au moyen de fragments de marbre, la décomposition s'opère et on ne risque pas, comme dans l'ancien procédé, l'absorption d'une partie de l'acide carbonique par l'acide chlorhydrique, et en même temps on n'a pas introduit de l'air, comme on le fait inévitablement si on roule la substance dans du papier. Il faut cependant avoir soin d'introduire une quantité d'acide sulfurique suffisante pour que le tube se trouve au-dessous du niveau du liquide.

Il va sans dire qu'il faut prendre les précautions ci-dessus énoncées, si la substance devait renfermer des sulfites ou de l'hydrogène sulfuré.

115.—Sur un nouveau procédé pour analyser le graphite naturel et artificiel; par MM. R. E. et W. B. Rogers (*L'Institut*, n° 779, p. 379).

Ce nouveau procédé est fondé sur ce fait qu'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, appliqué en grand excès sur du graphite finement divisé, convertit rapidement et complétement le carbone en acide carbonique. Les auteurs ont découvert ce fait, il y a déjà plus de deux ans, mais ce n'est que dans l'hiver de 1847 qu'ils ont pu faire connaître tous les détails du procédé qui, depuis, a été mis en pratique dans un très-grand nombre de cas, pour déterminer la proportion du carbone dans le graphite, et toujours avec des résultats comparables et satisfaisants.

116. — Sur l'analyse des composés oxygénés du soufre; par MM. Fordos et Gelis (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXII, p. 60).

Tous les composés oxygénés du soufre, sauf l'acide hyposulfurique S^2O^5, se convertissent, au contact du chlore, en acide sulfurique.

Lorsqu'on connaît la quantité d'acide sulfurique ainsi produit, et la quantité de chlore employée à le produire, il est facile de déduire de ces deux données la composition même de l'acide.

Soit par exemple l'acide hyposulfureux S^2O^2 : il fournira, par sa conversion en acide sulfurique, $2SO^3$; mais il lui aura fallu, pour s'oxyder ainsi, 4 équivalents d'oxygène : $S^2O^2 + O^4 = 2SO^3$; et pour fixer ces 4 équivalents d'oxygène, on aura fait intervenir un même nombre d'équivalents de chlore. De sorte qu'un composé oxygéné de soufre qui emploiera 4 équivalents de chlore et fournira 2 équivalents d'acide sulfurique, sera nécessairement de l'acide hyposulfureux.

En somme il faut compter, dans l'acide ainsi analysé, autant d'équivalents de soufre qu'il se fait d'équivalents d'acide sulfurique, et retrancher des équivalents d'acide sulfurique obtenus autant d'équivalents d'oxygène qu'on a employé d'équivalents de chlore.

Ce raisonnement, appliqué pour la première fois par Dulong à l'analyse des acides du phosphore, a été répété pour les acides du soufre. MM. Fordos et Gélis s'y arrêtent pareillement; mais ils préfèrent à l'emploi du chlore celui d'un chlorure d'oxyde. Ils en déterminent le titre, au moment même où ils doivent s'en servir, à l'aide d'une dissolution d'hyposulfite de soude. Le chlorure d'oxyde doit être une solution assez affaiblie pour que 25 centimètres cubes de la liqueur sulfatisent 1 décigramme d'hyposulfite de soude. Les auteurs agissent aussi sur 1 décigramme de matière environ, ils en rendent la solution acide, après avoir employé, toutefois, une partie de leur liqueur chlorurante. Ils s'arrêtent lorsque l'odeur du chlore est sensible, ou bien lorsque l'indigo est altéré dans sa couleur.

117. — Sur le dosage du brome dans les soles salines; par M. Fehling (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 269).

Le dosage du brome dans des liquides qui renferment du chlore, se fait ordinairement en précipitant la liqueur par le nitrate d'argent, et en décomposant le mélange du chlorure et du bromure d'argent par un courant de chlore; la perte exprime le brome qui était en combinaison.

Ce procédé est très-peu précis, surtout quand il s'agit d'évaluer de petites quantités de brome alors que $\frac{1}{4}$ de milligramme d'erreur représente une différence de 50 pour 100.

M. Fehling a eu occasion de s'assurer de ce fait dans un travail

qu'il avait entrepris sur les soles salines qui renferment en général, comme on sait, de très-petites quantités de brome. Il a donc eu recours à un procédé tout récemment recommandé par M. Heine, et qui consiste à déplacer le brome par le chlore, à traiter par l'éther et à conclure la quantité du brome par la nuance de la dissolution éthérée.

Des tâtonnements préalables lui ayant appris que les eaux salines sur lesquelles il opérait, renfermaient au plus 0,020 grammes de brome, il se composa des liqueurs d'essais au nombre de 10, en prenant pour chacune 60 grammes d'une dissolution saturée de chlorure de sodium pur, à laquelle il ajouta du bromure de potassium ; chaque liqueur renfermait 0,002 grammes de brome de plus que la précédente ; la première en renfermait donc 0,002 grammes et la dixième en contenait 0,020.

A chaque liqueur on ajoute un égal volume d'éther, puis du chlore ; et, comme un excès de ce dernier peut conduire à des erreurs tout aussi bien que si on en emploie trop peu, M. Fehling opère sur trois échantillons de liqueur d'égale force ; il ajoute peu à peu du chlore, et choisit celle qui possède la nuance la plus foncée pour servir de comparaison, et il se prépare ainsi une échelle de nuances d'une intensité progressive.

En procédant de même avec l'eau mère et comparant les nuances produites avec celles qu'il a obtenues directement, M. Fehling assure être parvenu à doser le brome à $\frac{1}{60000}$ ou $\frac{1}{30000}$ d'exactitude.

M. Fehling a voulu contrôler ses résultats à l'aide de la méthode de M. H. Rose, qui se fonde sur ce qu'en versant du nitrate d'argent en quantité insuffisante dans une dissolution de chlorure et de bromure, les premières portions qui se précipitent renferment tout le chlorure, le bromure n'étant précipité qu'à la fin ; mais l'auteur est précisément arrivé à un résultat tout contraire, ce sont les premières portions du précipité qui renferment tout le brome ; il s'en est assuré positivement par de nombreuses expériences en opérant sur des mélanges artificiels.

Il va sans dire que le précipité bien sec doit être traité pendant quelque temps par un courant de chlore.

Du reste il conseille de répéter plusieurs fois ces dosages, d'opérer rapidement et d'éviter le contact des rayons solaires.

M. Fehling assure être arrivé, par ce procédé, à évaluer le brome à 100 millièmes près.

Les résultats qu'il a ainsi obtenus confirment ceux qu'il avait obtenus antérieurement par l'éther et le chlore, en opérant sur les soles salines du Wurtemberg. Nous donnerons les nombres plus bas.

118. — Sur la séparation de la magnésie d'avec les alcalis; par M. Heintz (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIII, p. 119).

On connaît les obstacles qui s'opposent à une séparation nette de la magnésie d'avec les alcalis. Plusieurs méthodes ont été suivies jusqu'à ce jour, aucune d'elles ne paraît aussi simple et aussi expéditive que celle que M. Erdmann décrit à l'occasion de ses recherches sur les cendres de plantes (voy. plus bas), et que M. Heintz reproduit entièrement avec une légère variante.

Le procédé de M. Erdmann consiste à précipiter la magnésie par le phosphate d'ammoniaque, sous l'influence d'un excès d'ammoniaque, et à débarrasser ensuite les alcalis de l'acide phosphorique au moyen de l'acétate de plomb, en ajoutant, en même temps, de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque.

Or, comme Berzelius a vu que le phosphate de plomb à 2 équivalents de base cède de l'acide phosphorique à l'ammoniaque, M. Heintz propose, pour parer à des erreurs de ce genre, d'ajouter à la dissolution à précipiter, du chlorure d'ammonium, si toutefois le liquide ne renferme pas de chlorure.

Le rôle du chlore, dans cette circonstance, est de déterminer la formation de l'un des composés de phosphate et de chlorure de plomb, composés qui renferment toujours, selon M. Heintz, du phosphate à 3 équivalents d'oxyde de plomb, qui est, comme on sait, attaquable par l'ammoniaque.

119. — Séparation des alcalis d'avec la magnésie, au moyen du carbonate d'argent; par M. Sonnenschein (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIV, p. 313).

On a souvent recommandé l'emploi de l'oxyde d'argent pur pour les séparations quantitatives; la difficulté de sa préparation a fait substituer à cet oxyde le carbonate de ce métal.

M. Sonnenschein, qui a, le premier, fait usage de ce carbonate, le prépare en décomposant le nitrate d'argent par le carbonate d'ammoniaque; le précipité, bien lavé, peut être conservé à l'état humide.

Pour opérer la séparation des alcalis d'avec la magnésie on transforme d'abord les sels de ces bases en chlorures par les méthodes connues, on évapore à sec à l'aide d'une légère calcination, on chasse les sels ammoniacaux et une partie de l'acide chlorhydrique combiné à la magnésie. La masse sèche est ensuite introduite dans l'eau et chauffée avec du carbonate d'argent; on fait bouillir jusqu'à ce que le liquide réagisse alcalin, ce qui se fait ordinairement au bout de 10 minutes; on filtre ensuite à chaud et on lave à l'eau chaude.

Le liquide filtré renferme les alcalis et un peu de sel d'argent qu'on élimine au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Le résidu du filtre, digéré avec de l'acide chlorhydrique, abandonne à cet acide la magnésie, qu'on dose par la méthode ordinaire.

120. — Sur l'analyse des combinaisons qui renferment des phosphates, des silicates et des arséniates d'alumine, d'oxydes de fer et de manganèse; par MM. Frésénius et Erlenmeier (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 257).

Séparation de l'oxyde de fer d'avec l'acide phosphorique en présence des alcalis.

M. Frésénius avait observé depuis longtemps que, contrairement à ce qui était admis, il est impossible de décomposer complétement les phosphates de chaux et de magnésie en les calcinant avec un carbonate alcalin. Ce chimiste vient de reconnaître qu'il en est de même du phosphate de sesquioxyde de fer.

Le procédé proposé dans le temps par M. Frésénius devait parer à ces inconvénients; il consistait à dissoudre dans l'acide chlorhydrique, la combinaison renfermant de l'acide phosphorique, de la chaux et du sesquioxyde de fer, à neutraliser par du carbonate de soude, et à faire bouillir avec un excès d'acétate de soude; tout l'acide phosphorique se précipite ainsi que le sesquioxyde de fer, la chaux reste en dissolution. L'oxyde de fer et l'acide phosphorique se séparent ensuite à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque.

Cette méthode est incommode quand il s'agit de doser des traces d'acide phosphorique en présence de grandes quantités d'oxyde de fer, ainsi que cela peut se présenter dans l'analyse des minerais de fer, des terres arables, etc.

Un autre procédé pour séparer l'acide phosphorique d'avec l'oxyde de fer, également indiqué par M. Frésénius, consiste à traiter la

dissolution par l'acide tartrique, puis par l'ammoniaque, et ensuite par un mélange de sulfate de magnésie et de sel ammoniac ; ce procédé peut conduire à des erreurs ; à un certain degré de concentration de la liqueur, il peut se former, en effet, un précipité cristallin ressemblant au phosphate double de magnésie et d'ammoniaque, mais différent de ce sel par la composition.

Par suite, M. Frésénius a été conduit à une nouvelle méthode qui consiste à réduire d'abord le sesquioxyde de fer en protoxyde. En voici les détails :

Supposons que la dissolution renferme beaucoup de sesquioxyde de fer, de la chaux et un peu d'acide phosphorique ; on la fait bouillir, et on ajoute une dissolution de sulfite de soude jusqu'à ce que la liqueur soit devenue vert clair ; ensuite on chasse l'excès d'acide sulfureux par l'ébullition, on ajoute un peu de carbonate de soude pour neutraliser à peu près l'acide libre, puis on verse quelques gouttes d'eau de chlore, et enfin on ajoute un grand excès d'acétate de soude. Il se forme aussitôt un précipité blanc, floconneux de phosphate de sesquioxyde de fer. En ajoutant alors une nouvelle portion d'eau de chlore la liqueur devient rougeâtre, on fait bouillir jusqu'à ce qu'elle soit devenue limpide, on filtre bouillant et on lave le précipité avec de l'eau chaude. Le précipité renferme du phosphate de sesquioxyde de fer avec un peu d'acétate basique de fer ; la liqueur contient du fer et de la chaux que l'on sépare facilement au moyen d'un mélange d'ammoniaque et de sulfhydrate d'ammoniaque.

Nous avons supposé que la dissolution ne renfermait ni acide silicique ni acide arsénique ; si elle devait également renfermer de ces acides, le précipité produit par l'acétate de soude ne serait plus exclusivement formé de phosphate de fer ; il faut donc avant tout éliminer ces deux derniers acides.

Le procédé suivant dispense de l'emploi du sulfhydrate d'ammoniaque : On dissout la matière dans l'acide chlorhydrique, on réduit par le sulfite de soude, on ajoute un excès de potasse ou de soude, on fait bouillir jusqu'à ce que le précipité soit devenu noir et grenu, et on filtre à travers du papier aussi peu poreux que possible ; le précipité est de l'oxyde ferroso-ferrique exempt d'acide phosphorique ; tout l'acide phosphorique se trouve dans la liqueur. On le dose à l'état de phosphate double de magnésie et d'ammoniaque.

Séparation du fer d'avec l'alumine.

Des expériences nombreuses et précises, faites par MM. Frésénius et Erlenmeier, constatent à l'évidence le peu d'exactitude du procédé de séparation de l'alumine d'avec l'oxyde de fer au moyen de la potasse; il en est de même du procédé décrit par M. Knop (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 128), qui consiste à opérer cette séparation à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque.

La marche suivante, qui est une modification du premier de ces procédés, doit conduire à des résultats très-exacts: On fait bouillir la dissolution renfermant du fer et de l'alumine, on la retire du feu, et on réduit le sel de fer au moyen du sulfite de soude, ainsi que nous l'avons dit plus haut. On fait bouillir de nouveau pendant quelque temps, et on neutralise par le carbonate de soude; on précipite par la soude caustique, on fait bouillir en agitant le mélange jusqu'à ce que le précipité soit devenu noir et grenu; on laisse déposer, on lave le précipité par décantation d'abord, puis on l'introduit dans un filtre, et on achève le lavage avec de l'eau chaude. La liqueur filtrée, acidulée par de l'acide chlorhydrique, puis additionnée d'un peu de chlorate de potasse, est enfin précipitée par l'ammoniaque; après un repos de quelques heures, on filtre; toute l'alumine se trouve dans le précipité.

Le chlorate de potasse, qu'on ajoute, doit détruire la matière organique que la liqueur alcaline enlève toujours au papier qui a servi à la filtration; c'est cette matière organique qui s'oppose à la précipitation des dernières portions d'alumine.

Séparation de l'alumine d'avec l'acide phosphorique.

Quand on veut analyser une combinaison renfermant de l'alumine, du sesquioxyde de fer, de la chaux et de la magnésie, il faut avant tout chercher à éliminer l'alumine. Par conséquent, après avoir réduit au moyen du sulfite de soude, on précipite par le carbonate de soude, et on fait bouillir le tout sous l'influence d'un excès de soude. Pour maintenir l'alumine en dissolution, on a soin d'ajouter, de temps à autre, un peu de soude, car, pendant l'ébullition, l'acide carbonique qui était uni au protoxyde de fer se porte sur la soude, et lui ôte, par conséquent, la propriété de dissoudre l'alumine.

La dissolution renferme toute l'alumine et une portion d'acide

phosphorique; elle contient tout l'acide phosphorique si la combinaison à analyser ne renferme, en bases, que de l'alumine et du sesquioxyde de fer.

Dans l'un et l'autre cas, on sépare l'alumine d'avec l'acide phosphorique de la manière suivante : La liqueur alcaline est rendue acide, puis précipitée par l'ammoniaque ; on ajoute ensuite du chlorure de baryum tant qu'il se forme un précipité. Après avoir fait reposer pendant quelques instants, on filtre et on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique. La dissolution neutralisée, à chaud, par du carbonate de baryte, est additionnée d'un excès de soude caustique, puis on ajoute un peu de carbonate de soude pour éloigner la baryte qui a pu rester en dissolution, et enfin on filtre. Le précipité renferme tout l'acide phosphorique à l'état de phosphate de baryte ; l'alumine se trouve dans la dissolution. En aiguisant cette dernière par de l'acide chlorhydrique, la faisant bouillir avec du chlorate de potasse, la précipitant par l'ammoniaque, on en sépare de l'alumine pure.

Quant au précipité barytique, on n'a plus qu'à le dissoudre dans l'acide chlorhydrique, à précipiter la baryte par l'acide sulfurique, et à doser l'acide phosphorique à l'état de phosphate double de magnésie et d'ammoniaque.

Marche combinée de l'analyse.

Supposons le cas le plus défavorable ; la combinaison renferme à la fois de l'acide phosphorique, de la silice, de l'acide sulfurique et de l'acide arsénique; de plus, elle contient un grand excès de sesquioxyde de fer, du protoxyde de manganèse, de l'alumine, de la chaux, de la magnésie et du sable ; beaucoup de minerais de fer sont dans ce cas.

Une quantité déterminée de cette substance est traitée par l'acide chlorhydrique, moyennement étendu, à une température voisine de l'ébullition ; quand il ne se dissout plus rien, on filtre à travers un papier dont on a dosé les cendres, et on lave le résidu, que l'on pèse avec le filtre, pour l'en séparer ensuite, le calciner, et le peser de nouveau. Cela fait, on l'introduit dans une dissolution bouillante de carbonate de soude, on fait bouillir pendant quelque temps, on passe la liqueur à travers le filtre qui a déjà servi, on lave le précipité, on le calcine et on pèse. La différence entre ce résultat et ce-

lui de la précédente pesée exprime la quantité d'acide silicique qui n'a pas été dissous, et que le minerai renfermait en combinaison.

La dissolution ferrugineuse qui a été séparée par la filtration est évaporée à siccité, et le résidu est séché à une température peu supérieure à 100°. On l'arrose ensuite d'acide chlorhydrique, on le traite par l'eau, et on filtre pour séparer la silice qui a pu échapper à la dissolution.

Après avoir réduit le liquide ferrugineux par le sulfite de soude, on le sature d'hydrogène sulfuré; le précipité est du sulfure d'arsenic; il doit être d'un très-beau jaune.

Le liquide surnageant est dépouillé de son hydrogène sulfuré par l'ébullition, puis on le précipite par le carbonate de soude, et on fait bouillir avec une lessive de potasse jusqu'à ce que le précipité soit devenu noir et grenu.

Bien lavé avec de l'eau chaude, ce précipité contient de l'oxyde ferroso-ferrique, du carbonate manganeux, du carbonate et du phosphate de chaux et de magnésie; on le remet, avec le filtre, dans le ballon, et on le fait digérer avec de l'acide chlorhydrique. Au bout de quelque temps de repos dans un endroit chaud, il se dissout complétement. La dissolution filtrée est réduite par le sulfite de soude, neutralisée presque entièrement par le carbonate de soude, puis chauffée à l'ébullition, et enfin additionnée d'acétate de soude et d'eau de chlore jusqu'à ce qu'elle soit devenue rougeâtre; à dater de ce moment, on fait bouillir jusqu'à ce que le précipité se soit complétement séparé, on filtre bouillant, et on lave convenablement le résidu, qui se compose de phosphate de fer et d'un peu d'acétate basique.

La liqueur filtrée, traitée par un mélange d'ammoniaque et de sulfhydrate d'ammoniaque, forme un précipité de sulfure de fer et de sulfure de manganèse qu'on lave rapidement. La dissolution renferme de la chaux et de la magnésie qu'on dose par les procédés connus. Quant aux deux sulfures en question, on les dissout dans l'acide chlorhydrique; on oxyde au moyen du chlorate de potasse ou de l'acide nitrique, on chasse le chlore par l'ébullition, on laisse refroidir à 60° cent., on neutralise à peu près par le carbonate de soude, on précipite l'oxyde de fer par le carbonate de baryte, et on procède pour le reste par les méthodes connues.

Il reste à examiner la liqueur alcaline qui surnageait le précipité d'oxyde de fer, de carbonate manganeux, de phosphate de chaux et

de magnésie ; cette liqueur renferme toute l'alumine et une autre portion d'acide phosphorique. L'alumine se dose comme il a été dit plus haut ; le reste de la dissolution, débarrassé de baryte, est ajouté au précipité de phosphate de fer renfermant un peu d'acétate basique. Ce précipité, dont nous avons parlé plus haut, a été préalablement dissous dans l'acide chlorhydrique, réduit par le sulfite de soude, et traité à l'ébullition par la soude caustique ; c'est cette dissolution, sursaturée d'acide chlorhydrique, qui représente, concurremment avec la liqueur obtenue en dernier lieu, tout l'acide phosphorique du minerai ; le dosage de cet acide se fait dès lors par le procédé ordinaire.

On comprend que l'acide sulfurique se dose le mieux en opérant à part sur une portion du minerai.

Il va sans dire que la méthode analytique, que nous avons transcrite presque *in extenso*, se simplifie plus ou moins, suivant la présence ou l'absence de l'un ou de plusieurs des éléments que nous avons supposé contenus dans la matière à examiner.

121. — Dosage de l'arsenic ; par M. Werther (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 346).

Dans le cours de ses recherches sur les phosphates et les arséniates d'urane, M. Werther a observé que si l'on mêle de l'arséniate d'urane à la dissolution d'un arséniate à 2 ou 3 atomes de base, et qu'on ajoute de l'acide acétique, il se précipite constamment une combinaison définie $AsO^5 + 2U^2O^3 + HO$ (voy. p. 144), insoluble dans l'eau, dans l'acide acétique et dans les dissolutions salines. Cette observation a donné à M. Werther l'idée du procédé que nous allons décrire.

On transforme l'arsenic en arséniate de potasse qu'on fait bouillir avec un excès de potasse, puis on ajoute un excès d'acide acétique et enfin de l'acétate d'urane. On lave le précipité avec de l'eau contenant un seizième de chlorhydrate d'ammoniaque et on éloigne ce sel au moyen d'un lavage à l'eau additionné d'un dixième de son volume d'alcool. On dessèche au bain-marie.

Voici les précautions à prendre pour réussir avec ce procédé :

1° La dissolution à précipiter ne doit pas renfermer de sel ammonique ; car, à chaud, l'ammoniaque pourrait réduire l'acide arsénique de l'arséniate d'urane.

2° Si l'on veut analyser un arséniate alcalin acide, il faut ajouter de la potasse en excès avant de précipiter.

3° Il faut que l'arséniate soit soluble dans l'eau acétique, et dans ce cas il ne doit pas se trouver de sel terreux en présence, car ce sel se précipiterait également.

M. Werther discute ensuite les avantages de ce procédé et ceux de la méthode qui consiste à doser l'acide arsénique avec le peroxyde de fer; il donne la préférence au premier parce qu'il est moins circonstancié, qu'il exige moins de pesées; parce que la méthode au moyen du peroxyde de fer nécessite plus de filtrations et que l'arséniate de fer se réduit facilement pour peu qu'on chauffe, sans avoir, comme l'arséniate d'urane qui verdit, la propriété d'avertir de cette réduction par un changement de couleur.

122. — Sur la séparation de l'antimoine d'avec l'arsenic; par M. C. Meyer (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 236).

Ce procédé se base sur la solubilité de l'arséniate de soude et sur l'insolubilité de l'antimoniate correspondant.

M. Meyer s'est d'abord assuré de la complète insolubilité de ce dernier sel dans l'eau. En décomposant de l'antimoniate de potasse avec du sulfate de soude, tout l'antimoine a été précipité à l'état d'antimoniate; ce sel contenait 6 équivalents d'eau.

L'auteur a fait plusieurs expériences pour s'assurer de l'efficacité de sa méthode; les résultats obtenus sont très-satisfaisants.

Par suite de cela, il l'a appliquée à la purification de l'antimoine. Il prescrit de chauffer au rouge faible l'antimoine arsenical avec 1 $\frac{1}{4}$ de son poids de nitrate de soude et $\frac{1}{2}$ partie de carbonate de soude et de lessiver le produit avec de l'eau. L'antimoniate de soude restant est ensuite calciné avec la moitié de son poids de crème de tartre; on obtient ainsi un régule parfaitement exempt d'arsenic et exempt même de potassium ou de sodium.

On voit que ce procédé n'est qu'une modification de celui de M. Woehler.

123. — Dosage de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain; par M. H. Rose (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIII, p. 582).

On connaît les difficultés inhérentes à l'analyse quantitative des sels alcalins formés par les acides de l'étain, de l'antimoine et de l'arsenic. On sépare ordinairement ces métaux en précipitant, par l'hydrogène sulfuré, la dissolution chlorhydrique de leurs sels, et on

dose les alcalis à l'état de chlorure, ce qui exige des évaporations et des dessiccations, etc., qui demandent beaucoup de temps et de soins.

Les difficultés deviennent réelles si le sel à acide métallique est insoluble dans l'eau et dans l'acide hydrochlorique; ce cas se présente parfois quand, pour déterminer l'eau, on a dû soumettre le sel à la calcination.

M. H. Rose propose de simplifier les opérations en calcinant le sel avec du chlorhydrate d'ammoniaque.

Voici comment il procède :

Après avoir calciné et pesé le sel alcalin à acide métallique, on le mélange avec 5 ou 8 fois son poids de chlorhydrate d'ammoniaque pur et pulvérisé, et on introduit le tout dans un creuset en porcelaine que l'on recouvre d'un couvercle concave de platine; on calcine sur la lampe à esprit-de-vin jusqu'à ce que tout le sel ammoniac soit volatilisé; on modère ensuite la flamme de manière à éviter qu'il ne se volatilise une portion de chlorure alcalin; puis, après avoir pesé, on ajoute une nouvelle quantité de sel ammoniac, et on calcine de nouveau pour s'assurer si le poids du résidu demeure constant ou s'il diminue; dans ce dernier cas, on réitère l'opération avec le sel ammoniac. Il ne doit rester que l'alcali à l'état de chlorure.

Il arrive souvent qu'il se dépose sur la paroi intérieure du couvercle une légère couche d'acide métallique; l'acide stannique est surtout dans ce cas; il faut alors saupoudrer le couvercle d'un peu de sel ammoniac.

M. H. Rose donne différentes analyses faites d'après ce procédé par M. Weber. Les résultats s'accordent tous avec le calcul.

M. H. Rose ajoute que les chlorures alcalins, qui constituaient le résidu, étaient tous complétement solubles dans l'eau, ce qui prouve que l'acide métallique a été entièrement entraîné par le sel ammoniac.

124. — Sur le dosage de l'acide molybdique; par M. H. Rose (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 239).

Le dosage de l'acide molybdique est sujet à plusieurs erreurs provenant de ce que cet acide est un peu volatil à une certaine température, et si on veut doser l'acide molybdique à l'état de sulfure, en le précipitant par l'hydrogène sulfuré, on s'expose encore à des pertes

dues à ce que les dernières portions d'acide molybdique résistent avec opiniâtreté à cette sulfuration.

M. H. Rose préfère donc doser l'acide molybdique à l'état d'oxyde de molybdène ; pour cela il chauffe l'acide molybdique dans un creuset de platine fermé, dans le couvercle duquel s'engage un tube qui amène du gaz hydrogène. Il faut éviter de chauffer trop fort, de peur d'obtenir une réduction partielle à l'état de molybdène métallique.

Le molybdate d'ammoniaque peut être traité de la même manière; dans l'un et l'autre cas, on chauffe jusqu'à ce que le poids de l'oxyde se maintienne constant.

Quand l'acide molybdique est contenu dans une dissolution alcaline, on peut le précipiter entièrement avec une dissolution de nitrate mercureux, toutefois après avoir neutralisé par de l'acide nitrique.

Le précipité de molybdate mercureux est jaune et très-volumineux; on le lave d'abord avec une dissolution très-étendue de nitrate de protoxyde de mercure, puis on le sèche à 100°, et on le calcine dans un courant d'hydrogène, comme on a dit plus haut.

A l'aide de cette méthode, on peut également doser l'oxyde alcalin qui était combiné avec l'acide molybdique ; pour cela on verse de l'acide sulfurique dans les eaux de lavage, etc., du molybdate de mercure, et on concentre; il se sépare du sulfate mercureux qui ne tarde pas à se transformer en sulfate basique; on traite ce sulfate par l'eau chaude, et on évapore à sec la liqueur filtrée ; le résidu sec n'a plus qu'à être traité par le carbonate d'ammoniaque pour fournir, par le procédé connu, du sulfate alcalin neutre.

M. H. Rose applique aussi l'action du chlorure d'ammonium au dosage de l'acide molybdique ; mais il convient que ce procédé ne donne pas des résultats aussi satisfaisants que le nitrate de protoxyde de mercure.

125. — Procédé mécanique pour déterminer la composition chimique des roches; par M. Delesse (*Archives des sciences physiques et naturelles de* 1847, n° 22).

Nous ne citons ce procédé que pour mémoire, car il peut conduire à des calculs fort longs ; on peut les éviter à l'aide de courbes dont M. Delesse donne la figure.

Nous ajouterons que ce procédé a pour objet de déterminer la pesanteur spécifique de l'unité de volume de la roche, ainsi que la quantité de silice, d'alumine, etc., que renferme cette unité de volume.

126. — Manière d'enlever les taches de nitrate d'argent sur le linge; par M. V. B. Herapath (*Journal de Chimie médicale,* 3e série, t. IV. p. 307).

Le linge est placé sur un baquet d'eau chaude; on humecte chaque tache avec de l'eau; on verse sur chacune d'elles quelques gouttes de teinture d'iode et l'on arrose immédiatement avec de l'hyposulfite de soude (eau 60, hyposulfite 4). On frotte alors le linge dans l'eau chaude.

127. — Des actions qu'exercent les radiations solaires sur les plaques d'iodure, de chlorure ou de bromure d'argent, lorsqu'elles sont modifiées par des verres rouges, orangés et jaunes, et aussi par les vapeurs de l'atmosphère; par M. A. Claudet (*Annales de Chimie et de Physique,* t. XXII, p. 332).

Ces faits sont du ressort de la photographie; ils sont si variés, si minutieux, qu'il est impossible, en ce moment, de les faire rentrer dans le cadre habituel des données chimiques. Mais c'est une mine qui se découvre et que la chimie elle-même exploitera un jour ou l'autre.

128.—Sur quelques alliages ou amalgames; par M. Croockewit (*Journal für prakt. Chemie,* t. XLV, p. 87).

M. Croockewit a cherché à déterminer les proportions suivant lesquelles certains métaux peuvent se combiner; il est arrivé à quelques résultats que nous allons résumer.

Amalgame d'or $AuHg^4$. — L'or dont on s'est servi a été obtenu par réduction au moyen du sulfate de protoxyde de fer; ce métal, bien divisé et séché, fut introduit, peu à peu, dans du mercure chauffé à 120°; la dissolution ne tarda pas à s'opérer, et, au bout de quelque temps, la surface du liquide métallique se recouvrit de lamelles.

Après le refroidissement, la masse parut d'abord homogène; mafs lorsqu'on vint à l'agiter avec une baguette de fer, il se produisit un précipité cristallin qui fut séparé par filtration à travers une peau, et le résidu fortement exprimé au moyen d'une presse.

L'amalgame qui reste est blanc, d'un éclat perlé, dur et d'une cassure fine et cristalline ; sa densité est de 15,412.

Amalgames d'argent. — On fit dissoudre 4 à 5 grammes de nitrate d'argent cristallisé avec 1,5 litres d'eau distillée et on mit la dissolution en contact avec 5 ou 6 grammes de mercure. Au bout de 8 jours, le mercure se recouvrit de longues aiguilles dont quelques-unes étaient garnies de lamelles aux extrémités. Il se produisit, en outre, un dépôt moins bien cristallisé qui fut analysé séparément.

L'auteur s'est assuré que dans ce cas, le mercure ne peut pas être dosé par la voie sèche ; l'argent en retient toujours une certaine quantité qu'il est impossible d'enlever par la calcination.

Si l'on fait varier les proportions de mercure, les amalgames obtenus peuvent être formulés par

$$Ag^5Hg^{16} ; AgHg^2 ; AgHg^3 \text{ et } AgHg^4.$$

L'arbre de Diane a fourni à l'auteur 27,4 pour 100 d'argent ; la formule $AgHg^3$ en exige 26,4 pour 100.

La combinaison Ag^5Hg^{16} a été rencontrée dans la nature par M. de Heyer.

Amalgame de bismuth. — M. Croockewit n'a obtenu qu'un seul amalgame de bismuth ; sa formule est BiHg. Il a été préparé en versant du bismuth fondu dans du mercure chauffé. Après avoir éloigné le mercure excédant, il resta un composé cristallin d'un grain plus grossier que celui des précédents.

Le bismuth fut dosé en dissolvant l'amalgame dans l'acide nitrique et en neutralisant la liqueur par le carbonate d'ammoniaque ; le précipité, bien lavé et séché, fut calciné ; le résidu était de l'oxyde de bismuth exempt de mercure.

La densité de cet alliage est de 10,45.

L'*amalgame d'étain* Sn^5Hg^3 fut préparé comme celui de bismuth ; il fournit des cristaux plus fins et moins brillants que ceux du précédent amalgame.

La densité a été trouvée égale à 9,38.

L'*amalgame de plomb* HgPb, préparé comme les deux précédents, a beaucoup d'analogie avec celui d'étain ; il est vrai que sa couleur est un peu plus bleuâtre.

Densité, 11,93.

Pour préparer l'*amalgame de cadmium*, Cd^2Hg^8, on plongea, au

moyen d'une baguette de cuivre, de petits morceaux de cadmium dans du mercure chauffé. Après la dissolution, on exprima fortement; le résidu constituait un amalgame cristallin, d'une densité de 12,615.

Amalgame de potassium. — Une condition indispensable à la réussite, dans cette opération, c'est d'opérer à l'abri de l'air. Le produit est d'un beau blanc perlé; il est cristallin.

Cet amalgame était formé de 1 équivalent de potassium et de 20 de mercure.

L'auteur a encore obtenu un autre composé formé de 1 de potassium et de 25 de mercure.

Cuivre et étain. — Un fait reconnu dans la pratique, c'est que des alliages peuvent paraître homogènes et être, par parties, différemment composés; ainsi on a observé qu'en laissant refroidir l'alliage en fusion dans un cylindre placé verticalement, le produit était plus dense à la partie inférieure qu'à la partie supérieure. Il est possible que la pression exercée sur la partie du fond par la colonne supérieure soit pour quelque chose dans ce phénomène.

Cependant une expérience tentée par l'auteur avec un alliage formé d'équivalents égaux de cuivre et d'étain n'a pas confirmé ce fait. Toutefois la partie inférieure était amorphe et la partie supérieure était cristalline.

M. Croockewit a obtenu avec le cuivre et l'étain les alliages suivants :

$$Cu^2Sn^5;\ CuSn;\ Cu^2Sn \text{ et } Cu^7Sn^3.$$
$$\text{Densités } 7{,}652;\ 8{,}072;\ 8{,}512 \text{ et } 7{,}939.$$

Cuivre et zinc. — 1 équivalent de cuivre fut fondu dans un creuset de graphite avec 2 équivalents de zinc, puis, quand la masse se fut un peu refroidie, on décanta. La partie solide possédait une cassure blanche; elle était cristallisée en lamelles et jouissait d'un toucher gras. La composition de ces lamelles coïncidait avec la formule Cu^3Zn^5.

Avec équivalents égaux de ces métaux on obtient un alliage très-dur, d'une cassure cristalline et d'un jaune clair; l'auteur en exprime la composition par Cu^3Zn^2.

2 équivalents de cuivre et 1 équivalent de zinc produisent une combinaison Cu^2Zn, plus dure et plus friable que la précédente, et possédant une teinte verdâtre.

Cuivre et plomb. — 1 équivalent de cuivre et 2 équivalents de plomb ont donné un alliage rougeâtre et sans cassure cristalline; les résultats de l'analyse s'accordent le mieux avec la formule Cu^2Pb^3; la densité était de 10,753.

Avec équivalents égaux de cuivre et de plomb on obtint un alliage gris virant au rouge de la formule CuPb, et d'une densité de 10,375.

Zinc et étain. — En faisant fondre ensemble le zinc et l'étain à équivalents égaux, il se produisit un alliage brillant, légèrement bleuâtre, d'une cassure lamelleuse. Voici les formules des différentes combinaisons obtenues par l'auteur :

$$SnZn^2;\ SnZn;\ Sn^2Zn.$$
$$7{,}096;\ 7{,}115;\ 7{,}235.$$

Avec l'étain et le plomb, l'auteur obtint également trois combinaisons constantes, dont les formules et les densités sont les suivantes :

$$SnPb^2;\ SnPb;\ Sn^3Pb.$$
$$9{,}966;\ 9{,}394;\ 9{,}025.$$

129.—Analyse de quelques variétés de cuivre de Chine; par M. Onnen (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIV, p. 242).

En voici les résultats :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Densité...	8,57	7,84	8,31	8,93	8,70	8,45	8,58	8,70	8,46
Argent...	0,12	0,14	0,14	0,505	0,07	0,07	»	»	»
Cuivre...	87,54	85,09	98,49	97,79	82,21	62,49	97,12	92,65	93,48
Fer.....	1,17	4,08	0,01	0,21	0,19	0,40	1,28	0,10	4,43
Nickel....	11,48	9,49	1,19	1,35	0,71	0,74	1,84	2,11	0,46
Cobalt...	0,44	1,16	»	»	»	»	»	»	»
Soufre...	0,10	0,49	»	»	»	»	0,30	0,06	0,47
Zinc.....	»	»	»	»	17,56	35,84	»	»	»
Plomb....	»	»	»	»	»	»	»	5,75	»

Le n° I était marqué *packtong ;* il se présentait en larges gâteaux de 0,15 de diamètre, il était jaunâtre à l'extérieur.

N° II, marqué *cuivre blanc* ou *packtong ;* était un cercle de 0,1 de diamètre; à l'intérieur, il était noirâtre; sa cassure était inégalement jaune.

N° III, sans désignation, consistait en fragments minces; il est rouge extérieurement et dans sa cassure.

N° IV, marqué *cuivre chinois, première qualité*, constituait une masse polie demi-sphérique; sa cassure et son extérieur étaient rouges.

N° V, marqué *cuivre chinois, deuxième qualité*, offrait le même aspect que le précédent, sauf que sa couleur était rouge cuivré.

N° VI, marqué *cuivre chinois, troisième qualité*, ressemblait au n° V.

N° VII, marqué *cuivre chinois, première qualité*, était une plaque mince détachée d'une masse ronde; sa surface, ainsi que sa cassure, possédaient une couleur rouge de cuivre.

N° VIII, marqué *cuivre chinois, deuxième qualité*, était une masse à cassure grenue, colorée en noirâtre par une couche d'oxyde.

N° IX ressemblait au n° VIII.

On voit que les qualités rouges se distinguent des autres par le nickel et le cobalt qu'elles contiennent. Il est remarquable qu'elles ne renferment pas d'étain.

130. — Sur la densité des alliages d'argent, et sur les pertes que l'argent monnayé éprouve par la circulation; par M. Karmarsch (*Journal für prakt. Chemie*, t. LXIII, p. 194).

Aux procédés chimiques ordinaires qu'on emploie pour déterminer la richesse de l'argent monnayé, procédés qui entraînent toujours une certaine altération de la monnaie, M. Karmarsch substitue la détermination à l'aide de la densité, sachant bien que la densité de l'alliage diminue à mesure que le cuivre augmente et que l'argent diminue.

Nous passons sur les calculs que donne l'auteur, ainsi que sur les formules et leurs développements, et nous ferons observer que sa méthode n'exclura jamais les procédés chimiques, car nous savons que la densité d'un seul et même métal peut varier suivant qu'il a éprouvé des pressions plus ou moins fortes (voy. p. 35); de plus, et c'est ce que l'auteur accorde, sa méthode ne peut être appliquée à de grandes masses d'alliages.

Il résulte encore des recherches de M. Karmarsch, qu'en s'alliant, le cuivre et l'argent n'éprouvent aucune condensation, mais au contraire qu'ils se dilatent.

Pour déterminer les pertes que la monnaie d'argent peut éprouver par le frottement, M. Karmarsch a soumis à une agitation prolongée les pièces monnayées, soit seules, soit mélangées de sable.

Il a ainsi constaté qu'à égalité de volume, les pertes augmentaient à mesure que l'alliage renfermait plus d'argent pur ; qu'elles diminuaient à mesure que le volume de la monnaie augmente.

L'alliage qui s'est montré le plus résistant est celui qui renfermait 1 partie d'argent pour 5 de cuivre.

131. — Falsification de l'or à l'aide du zinc (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. IV, p. 138).

On a découvert récemment en Angleterre que dans l'alliage d'or on remplaçait l'argent par le zinc. Cette fraude paraît avoir porté sur une grande quantité de bijoux.

132. — Sur le verre aurifère; par M. H. Rose (*L'Institut*, n° 748, p. 138).

Les verres blancs qui renferment de l'or possèdent la propriété de prendre une belle couleur rubis lorsqu'on les chauffe à la température du rouge naissant. Cette transformation se fait dans les gaz les plus divers, dans l'hydrogène, l'oxygène, l'acide carbonique ; elle se fait dans des creusets fermés ou bien enveloppés de sable, de poudre de charbon, d'oxyde d'étain, etc.

M. H. Rose admet dans le verre incolore, un silicate de protoxyde d'or qui supporte une haute température, sans se décomposer, qui ne se forme même qu'à la faveur de celle-ci et se combine à d'autres silicates. Si ce silicate incolore neutre ou acide est chauffé de nouveau à une température inférieure à celle à laquelle il se produit, la capacité de saturation de l'acide silicique est changée, il se sépare un peu de protoxyde d'or, qui, disséminé en petite quantité dans la masse du cristal, le fait passer au rouge rubis.

133.—Sur les scories de hauts fourneaux ; par M. Rammelsberg. — **Même sujet ;** par M. Percy (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIV, p. 95 et 112).

Le haut fourneau de Maegdesprung au Hartz fournit une qualité de fer forgé très-estimée. Les minerais qu'on emploie sont : le fer spathique, le sphérosidérite, le fer oligiste et le fer oxydé hydraté, de différentes localités. Le fer brut et le fer forgé de cette usine ont déjà été examinés par M. Bromeis.

Les scories qu'on trouve dans ce haut fourneau sont amorphes ou

cristallisées; mais quel que soit leur état, leur composition est toujours la même; toutes les analyses s'accordent avec la formule d'un bisilicate à différentes bases.

Voici les analyses :

	I.	II.		III.		IV.	V.	VI.	VII.
		a.	*b.*	*a.*	*b.*				
Silice	39,99	41,08	41,41	39,19	39,03	41,49	42,64	43,58	38,58
Alumine	5,88	10,88	10,56	9,52	9,75	4,96	6,58	5,12	11,27
Protoxyde de manganèse	25,04	20,57	20,66	23,88	21,97	24,85	21,65	22,18	24,53
» de fer	4,03	1,69	1,42	3,20	4,35	0,44	1,02	5,83	3,25
Chaux	20,56	23,76	25,31	24,19	24,39	26,66	25,35	20,00	21,55
Magnésie	2,41	0,58	0,42	0,62	0,64	1,10	0,34	2,18	0,82

I est l'analyse de la matière vitreuse prédominante dans la scorie.

II *a*, est une matière vitreuse ; *b*, une masse cristalline.

III *a*, masse vitreuse; *b*, masse cristalline.

IV est une scorie pierreuse et cristalline.

V id. id. avec quelques cristaux.

VI est une scorie déjà examinée par M. Bromeis.

VII est une scorie brune, pierreuse, avec quelques cristaux.

De l'ensemble de ces résultats, M. Rammelsberg déduit la formule $2(SiO^3, Al^2O^3) + 3(MnO, CaO, MgO, FeO)$, et on voit que la composition des scories cristallisées est la même que celle des scories amorphes.

Ces résultats s'accordent très-bien avec ceux que M. Credner a obtenus dans l'analyse des scories du val de Louise, dans le pays de Gotha et qui provenaient d'un haut fourneau dans lequel on travaillait des minerais de fer manganifères. M. Credner y avait trouvé des cristaux à base carrée, qui étaient tantôt prismatiques, tantôt tabulaires ; leur densité était de 3,11 à 3,17. Il y a également trouvé des prismes rhomboïdaux surmontés de pointements.

Certaines scories de hauts fourneaux éprouvent, par le refroidissement, un mouvement moléculaire particulier, en vertu duquel elles cristallisent ou tombent en poussière.

Voici quelques analyses de cette espèce de scorie :

	I.	II.	III.	IV.
Silice	36,22	36,17	36,12	35,37
Alumine	8,14	8,17	6,15	6,02

Protoxyde de manganèse.	23,52	20,74	26,94	20,52
Protoxyde de fer.....	2,14	2,33	1,60	1,26
Chaux.....	28,01	31,73	28,22	35,90
Magnésie.....	1,92	0,53	0,92	0,83
Baryte.....	»	»	»	0,06
Potasse.....	»	»	»	0,58
Sulfure de calcium.....	»	»	»	0,70
Soufre.....	»	0,65	»	»

I est un échantillon pierreux, de couleur vert clair.

II et III est la même scorie tombée en poudre grossière.

Les nombres fournis par I, II et III conduisent à la formule

$$2SiO^3 + 3RO + SiO^3 3RO$$

et ceux du n° IV, qui sont également de la scorie en poudre, fournissent la formule

$$2(SiO^3,3RO) + 2SiO^3 + 3RO.$$

Les analyses dont nous avons encore à parler démontrent que la composition des scories de hauts fourneaux est très-ressemblante, quel que soit le lieu où elles ont été produites; il est vrai que M. Rammelsberg leur attribue des formules un peu compliquées.

Ce chimiste range les scories de Bigge en Westphalie, sous la formule générale :

$$3RO\left\{\begin{matrix}2SiO^3\\2Al^2O^3\end{matrix}\right\} + 3RO\left\{\begin{matrix}SiO^3\\Al^2O^3\end{matrix}\right.$$

qui comprend encore une scorie trouvée dans le haut fourneau d'Obervillers dans le grand-duché de Bade; son analyse faite par M. Walchner est placée sous le n° IV.

	I.	II.	III.	IV.
Silice.....	55,25	53,37	53,76	49,73
Alumine.....	5,71	5,12	4,76	7,82
Chaux.....	27,60	30,71	29,48	40,78
Magnésie.....	7,01	9,50	9,82	»
Protoxyde de manganèse....	3,16	1,41	1,30	»
» de fer.....	1,27	0,95	1,48	0,308

N° I est une moyenne de plusieurs analyses exécutées par M. Rammelsberg sur la masse qui constitue le fond de la scorie.

II est l'analyse des cristaux ; elle a été faite par M. Percy.

III est une masse cristalline analysée par M. Forbes.

M. Rammelsberg mentionne encore les scories d'Ilsenbourg, près du Hartz. Elles sont vitreuses, grises mêlées de bleu; réduites en lames elles sont transparentes; on y rencontre parfois des tables hexagonales à arêtes obtuses.

M. Gibbs a analysé la masse vitreuse principale. Il a trouvé :

Silice	59,65
Alumine	5,54
Protoxyde de fer	2,64
» de manganèse	0,99
Chaux	27,79
Magnésie	1,09

d'où M. Rammelsberg déduit la formule :

$$RO \left\{ \begin{matrix} SiO^3 \\ Al^2O^3 \end{matrix} \right.$$

et il croit que cette scorie est identique avec celle que M. Koch a examinée cristallographiquement, et qui a fourni à ce chimiste des nombres presque identiques aux précédents.

D'après M. Koch, ces cristaux appartiennent au système du prisme droit rhomboïdal; leur forme primitive est un rhomboctaèdre dont la face est inclinée sur l'axe principal de 19° 28′.

Dans son mémoire sur les scories des hauts fourneaux, M. Percy cite beaucoup d'analyses exécutées tant par lui que par M. Forbes.

Toutes ces scories sont décomposables par l'acide chlorhydrique.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Silice	38,05	38,76	37,63	37,91	39,52	42,06
Alumine	14,11	14,48	12,78	13,01	15,11	12,93
Chaux	35,70	35,68	33,46	31,43	32,52	32,53
Magnésie	7,61	6,84	6,64	7,24	3,49	1,06
Protoxyde de manganèse	0,40	0,23	2,64	2,79	2,89	2,26
» de fer	1,27	1,18	3,91	0,93	2,02	4,94
Potasse	1,85	1,11	1,92	2,60	1,06	2,69
Sulfure de calcium	0,82	0,98	0,68	3,65	2,15	1,03
Phosphate d'alumine	»	»	»	»	»	0,31

N° I et II proviennent de Dudley ; ils ont été analysés par M. Percy.

N° III, analysé par le même, a été retiré des usines de Blackwell, près de Dudley.

Le n° IV, de même origine, a été examiné par M. Forbes.

Le n° V, originaire des usines près de Tipton, a été analysé par M. Forbes.

Le n° VI a été trouvé dans un haut fourneau, près de Marchiennes, en Belgique; l'analyse a été exécutée par M. Percy.

D'après ces nombres M. Percy construit la formule

$$SiO^3, Al^2O^3 + 2(SiO^3, 3RO).$$

Trois analyses d'une autre scorie d'Oldbury, cristallisée en tables rectangulaires transparentes, ont fourni une moyenne de :

Silice	28,32
Alumine	24,24
Chaux	40,12
Magnésie	2,79
Protoxyde de manganèse	0,07
» de fer	0,27
Potasse	0,64
Sulfate de chaux	0,26
Sulfure de calcium	3,38

d'où la formule

$$SiO^3, 3Al^2O^3 + 3(SiO^3,3RO),$$

qui est celle que M. Rammelsberg a trouvée pour la sélénite.

La scorie de l'Espérance, près de Seraing, analysée par M. Forbes, a donné :

Silice	55,77
Alumine	13,90
Chaux	22,22
Magnésie	2,10
Protoxyde de manganèse	2,52
« de fer	2,12
Potasse	1,78

D'après cela M. Rammelsberg construit la formule tant soit peu complexe

$$2(SiO^3,Al^2O^3) + 2(SiO^3,RO) + SiO^3,Al^2O^3 + 4SiO^3 + 6RO.$$

MINÉRAUX, EAUX MINÉRALES.

134. — Relations entre la composition atomique et les formes cristallines ; par M. Delafosse (*L'Institut*, n° 735, p. 39).

Ces recherches sont d'un ordre purement spéculatif; les travaux d'Ampère, ceux de M. Gaudin et de plusieurs autres, prouvent combien cette question est élastique; sans être dénuées d'importance ou d'intérêt, les spéculations de ce genre ont le tort de se baser presque exclusivement sur la composition chimique, alors qu'on est encore bien loin d'être fixé sur l'équivalent d'un très-grand nombre de corps simples.

Ainsi les silicates donneront des nombres d'atomes bien différents suivant qu'on représente l'acide silicique par SiO, SiO^2 ou SiO^3; suivant qu'on voit, dans les feldspaths, par exemple, les épidots, etc., des silicates doubles ou des silicates simples, dans lesquels les métaux varient par remplacement isomorphique.

Il y a d'ailleurs un autre ordre de faits qui embarrassera constamment cet ordre de spéculations; quelle part fera-t-on à ces différents états moléculaires, sur lesquels des recherches récentes ont appelé l'attention? quel est le rôle du polyatomisme dans l'arrangement des molécules? l'expérience seule pourra décider.

Au reste, voici, en résumé, la note de M. Delafosse.

Comme Ampère, M. Delafosse admet que les atomes de même espèce se placent de manière que leurs centres occupent toujours des sommets identiques du polyèdre qu'ils figurent dans l'espace; mais c'est là la seule idée qu'il emprunte à son système. Au lieu de faire dépendre, comme lui, la construction des molécules des derniers atomes du composé, il la fait dépendre des atomes binaires ou ternaires des principes immédiats (oxydes, sulfures, chlorures, etc.). Il admet, en outre, que le centre de la molécule peut, aussi bien que les sommets, être marqué par un atome simple ou complexe.

« L'idée d'Ampère ainsi modifiée, dit M. Delafosse, je la prends pour point de départ, et la combine avec cette autre idée que la forme de la molécule doit s'accorder par la symétrie avec celle du corps, et par conséquent être une des formes mêmes de son système cristallin. Je me trouve alors, dans beaucoup de cas, naturellement conduit à une construction très-simple de la formule de ce corps, par le rapprochement que je fais de la loi numérique qui règle la répétition des parties extérieures dans les diverses formes du système, avec les nombres d'atomes marqués par cette formule.

« Dans tous les cas où la molécule a un centre réel elle se décompose en une enveloppe extérieure, et c'est l'enveloppe superficielle qui détermine immédiatement la forme du groupe moléculaire; c'est elle qui, séparée avec soin du noyau dans la formule elle-même, manifeste clairement la relation annoncée par l'accord que l'on remarque entre le nombre d'atomes dont elle se compose et ceux des sommets de l'une des formes de la substance.

« Pour l'alun, par exemple, on placera à la périphérie tous les atomes d'eau, pourvu que tous, sans exception, jouent le même rôle dans la combinaison. Les aluns cristallisent dans le système cubique, et dans ce système la loi de répétition des sommets, faces ou arêtes, dans les formes simples, a pour expression l'échelle des nombres 6, 8, 12, 24, 48, et on remarquera que le nombre d'atomes d'eau des aluns est précisément l'un de ces nombres.

« Ces rapports se manifestent également dans les corps qui cristallisent en cubes et en même temps en tétraèdres. Pour les substances qui cristallisent dans cette dernière forme, on peut ajouter aux nombres de l'échelle cubique, le nombre 4 qui devient ainsi le nombre caractéristique de ce groupe. La forme $A + 4B$ de presque toutes les substances de ce groupe indique une molécule tétraédrique, facile à soustraire, en plaçant l'atome A au centre et 4B dans les sommets du tétraèdre. Les atomes 4B sont ordinairement des composés binaires oxydes ou sulfures. Les espèces dont les formules sont réductibles à cette forme sont : le cuivre gris, le tennintite, le silicate de bismuth, la voltzate, la steinmannite.

« Dans les cristaux qui ont pour générateur un prisme à base carrée ou à base hexagonale, il entre toujours un axe, seul de son espèce, qui va aboutir à deux sommets principaux, et relativement auquel sont symétriquement ordonnées les parties latérales de ces cristaux. Cette circonstance se reproduit dans l'arrangement des

atomes qui composent la molécule. Ainsi, indépendamment d'un groupe d'atomes, marquant le centre de la molécule, j'ai reconnu qu'il y avait communément deux autres groupes atomiques, semblables entre eux, et en général différents des premiers qui marquent les extrémités de l'axe ; et ces trois parties une fois séparées dans la formule, le reste se compose d'atomes d'une autre espèce encore, qui correspondent pour le nombre et les positions aux parties latérales de l'une des formes du système. Ce dernier nombre d'atomes, en remplissant cette condition imposée par la formule, fournit un moyen de contrôle pour la formule elle-même. Or, les nombres des parties qui entourent l'axe, dans les formes à un axe principal, suivent l'échelle 6, 12, 18... dans le système hexagonal, et une échelle toute différente 4, 8, 16... dans le système quadratique. »

135.—Sur une cause de variations dans les angles des cristaux artificiels; par M. J. Nicklès (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 270).

L'attention des savants a été appelée, plus d'une fois, sur l'influence que de petites quantités de matières étrangères peuvent exercer sur les propriétés physiques ou sur les réactions chimiques des corps. M. Millon a, le premier, réuni les réactions de ce genre (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 238) ; de plus, il en fit connaître de nouvelles, très-curieuses, et qu'il fait dériver toutes de l'intervention des petites quantités.

Il formule cette action en disant : que la masse infiniment grande subit la loi de quantités infiniment petites. Depuis lors, une foule de faits sont venus à l'appui; on sait combien peu il faut de matières étrangères pour influencer la densité, la chaleur spécifique, l'indice de réfraction ou de polarisation des corps, et pour peu qu'on veuille remonter quelques pages plus haut, on verra, dans les recherches de M. Svanberg sur la densité du zircone, des phénomènes qui sont évidemment de l'ordre en question.

C'est à une influence de ce genre que M. J. Nicklès attribue certaines variations qu'il a constatées dans les angles de plusieurs cristaux artificiels; influence qui n'irait pas seulement jusqu'à faire varier les angles d'une fraction de degré ou de quelques minutes, mais même d'un degré et au delà.

Les observations de l'auteur portent sur le bimalate d'ammoniaque et sur le monohydrate de zinc, dont il a été question dans l'*An-*

nuaire de Chimie, 1848, p. 70 ; tous les deux cristallisent en prismes droits rhomboïdaux.

La forme du bimalate consiste dans un prisme de 109° 10′ modifié par une face terminale brachydiagonale et par un prisme horizontal brachydiagonal de 110° 15′; les faces de ce prisme forment, avec les faces terminales, un angle de 125° 40′.

Nous n'entrerons pas dans les détails cristallographiques du mémoire; l'angle de 110° 15′ et celui de 125° nous suffisent pour faire comprendre le fond du travail.

Parmi les cristaux examinés, il y en avait dont l'angle du prisme était de 126 et même de 127°.

Une analyse faite avec chacune des deux espèces de cristaux fournit des nombres très-concordants : la cause de la variation des angles ne résidait donc pas dans la composition atomique du sel; il fallait la chercher ailleurs.

Pour cela, on fit dissoudre les cristaux aux angles 110° dans l'eau pure et on fit cristalliser de nouveau; le produit de la cristallisation était composé des deux espèces de cristaux parmi lesquels il y avait surtout des cristaux de 109°.

Quelques jours après, les eaux mères fournirent une nouvelle cristallisation renfermant cette fois des cristaux à angles de 108 degrés et quelques minutes.

Les inclinaisons des faces qui, dans le principe, étaient de 125° 40′, oscillaient dans le même rapport, elles devenaient de 125, 126 et 127 degrés.

Ces mesures ont été prises sur un grand nombre d'exemplaires à différentes époques et sous différentes conditions.

La cause de l'oscillation des angles du bimalate d'ammoniaque étant insaisissable à l'analyse chimique, M. Nicklès pense qu'elle doit être attribuée aux différentes conditions de pureté dans lesquelles se trouvait la dissolution saline, ou, ce qui revient au même, aux petites quantités de matières étrangères qui étaient interposées; les cristaux devenaient, en effet, de moins en moins colorés, au fur et à mesure qu'ils se déposaient.

M. Nicklès a fait des observations semblables sur le monohydrate de zinc, et les variations qu'il a constatées dans les angles de ce sel, il les attribue également à des substances d'interposition.

136. — Sur l'efflorescence; par M. Suckow (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 402).

Ce travail, dont l'auteur a fait un volume in-8°, est presque exclusivement de l'érudition. Sous le nom d'efflorescence, M. Suckow ne comprend pas seulement les corps qui peuvent tomber en poussière en perdant de l'eau, mais il range les décompositions qui peuvent avoir lieu sous l'influence de la chaleur et de la lumière solaire, celles qui sont dues à l'action de l'acide carbonique, à celle de l'oxygène ou de l'eau atmosphérique, l'hydratation qui peut être due à l'action de cette dernière et même les altérations qui peuvent être produites quand les matières sont en contact avec les eaux de pluie ou de source. On ne sera donc pas étonné d'apprendre que le bismuth natif est efflorescent, ainsi que les arséniures de fer, d'argent, l'arsenic natif, etc., ou le sel gemme, le nitrate de soude, l'arragonite et une foule d'autres sels anhydres.

M. Suckow fait précéder ses recherches bibliographiques de quelques considérations sur les causes qui peuvent favoriser le phénomène qu'il décrit sous le nom d'efflorescence. Il fait remarquer que ce phénomène ne se manifeste pas également sur toutes les parties d'un cristal susceptible d'effleurir, que la réaction suit sous ce rapport une marche qui rappelle les propriétés acoustiques des cristaux, étudiées par Savart, et qui ont une relation intime avec la forme cristalline de ces corps. Ainsi, le sulfure de cuivre, qui cristallise dans le système du prisme à base carrée, présente souvent un jeu de couleurs qui est dû à ce que par l'action oxydante de l'air, les faces octaédriques sont devenues rouge pourpre, les faces prismatiques bleues, et les faces terminales vertes. On remarque des phénomènes semblables sur la pyrite de fer.

Au reste, il est évident que le plus ou moins grand poli de la surface est pour beaucoup dans ce phénomène, car on sait très-bien qu'une surface rugueuse absorbe plus de chaleur qu'une surface parfaitement plane ou inaltérée; cela rappelle cette observation de M. Faraday (*Annalen der Physik und Chemie*, 1834, p. 186), suivant laquelle le carbonate de soude pur, bien cristallisé et intact, a pu être conservé dans un état de transparence parfaite pendant six ans, et cependant ces cristaux étaient constamment exposés à l'air, placés qu'ils étaient dans une capsule de porcelaine et recouverts de papier.

Dans les mêmes circonstances, le sulfate de soude a pu être con-

servé pendant un an. M. Suckow a fait quelques expériences sur des composés artificiels hydratés, qu'il a exposés à l'état pulvérisé, à l'air libre, à une température atmosphérique de 25° C. au mois de juillet; le vent était presque constamment au nord-ouest, et l'hygromètre de Deluc marquait 48°.

Le tableau suivant offre les résultats qu'il avait observés au bout de trois jours.

NOMS DES SELS.	Perte éprouvée; le poids du sel, non décomposé, étant égal à 1.	Eau en centièmes que contient le sel cristallisé.	Eau dégagée en centièmes.	Eau restante après l'efflorescence.
Sulfate de soude. . . .	0,5446	56	30,49	25,51
Carbonate de soude..	0,3920	63	24,69	38,31
Sulfate de fer	0,0833	42	3,49	38,51
Sulfate de zinc	0,0477	44	2,09	41,91
Sulfate de magnésie..	0,0215	51	1,09	49,91
Sulfate de cuivre	0,0194	36	0,69	35,31

M. Suckow ne dit pas si, pendant ces trois jours d'exposition à l'air, le sulfate de fer s'est borné à perdre de l'eau et si l'oxygène de l'air n'est pas intervenu.

M. Gay-Lussac a publié depuis longtemps des résultats analogues obtenus à la suite de recherches longtemps continuées (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXVI, p. 334, etc.).

137. — Sur quelques objections qu'on a faites à la théorie de l'isomorphisme polymère; par M. Scheerer (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 10).

M. Scheerer réfute victorieusement les différentes objections qu'on a faites à sa théorie, objections dont nous avons indiqué la principale (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 142), sans pourtant trop y insister.

Dans sa réfutation M. Scheerer attaque à son tour les calculs de M. Naumann, et il démontre de nouveau que le remplacement isomorphique de 1 équivalent de magnésie par 3 équivalents d'eau, existe néanmoins dans l'aspasiolithe et la cordiérite, de même qu'il

existe entre la serpentine de Snarum et le chrysolithe, fait que M. Naumann lui accorde.

Passant ensuite à la *possibilité morphologique* de ce remplacement, il résout également les difficultés soulevées de ce côté. M. Naumann s'était en effet demandé, comment l'eau qui est hexagonale pouvait remplacer la magnésie qui cristallise en octaèdres réguliers.

Depuis les travaux de M. Laurent et de M. Pasteur (voy. p. 1) cette objection n'est plus sérieuse; elle ne l'est plus depuis qu'on sait qu'un seul et même corps peut cristalliser dans le système hexagonal et dans le système régulier (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 69).

D'ailleurs c'est précisément cette non-identité des formes cristal lines de l'eau et de la magnésie et cette autre circonstance de 3 équivalents d'eau remplaçant l'équivalent de cette dernière, qui impliquent un genre d'isomorphisme différent de celui qui consiste dans un remplacement atomique, et la nature nous fournit de nombreux exemples à l'appui. Ainsi, à l'état de périclase, la magnésie se trouve cristallisée en octaèdres réguliers; l'alumine, à l'état de corindon, est cristallisée dans le système hexagonal; mais le spinelle, qui est une combinaison, à équivalents égaux, de magnésie et d'alumine, cristallise dans la forme de la première. La magnésie cubique a donc imprimé sa forme à l'alumine hexagonale; un composé hexagonal peut ainsi devenir cubique en présence d'une matière qui cristallise dans le cube. Il peut donc en être de même avec l'eau hexagonale quand elle se trouve en présence de la magnésie.

Du reste ceux qui contestent la possibilité du remplacement de 1 équivalent de magnésie par 3 équivalents d'eau, accordent très-bien la substitution de 2 équivalents de silice par 3 équivalents d'alumine, ainsi que l'avait démontré M. Bonsdorff. Il est vrai qu'ils cherchent à faire rentrer ce cas dans l'isomorphisme monomère, en représentant avec M. Gmelin, la silice par SiO^2; alors $3SiO^2$ remplace $3Al^2O^3$. Le fait existe, peu importe la manière de voir; et si l'on considère que dans ce dernier cas $Si+2O$ est isomorphe avec $2Al+3O$ on admettra que l'on est toujours dans la théorie de l'isomorphisme polymère.

Nous passons sur une foule d'objections qui ne sont que les interprétations différentes de faits bien observés, et sur le compte desquels tout le monde est d'accord.

138. — Sur les minéraux hétéromères en général et sur la composition des épidots; par M. Hermann (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 35 et 82, et LXIV, p. 204).

Par *corps hétéromères*, M. Hermann entend généralement les substances qui, avec la même forme cristalline, possèdent une composition chimique différente. Les corps isomorphes possèdent également la même forme, mais ils jouissent d'une composition analogue.

A en croire M. Hermann, l'hétéromérie serait un cas très-général, et le genre de remplacement que M. Scheerer a désigné du nom d'isomorphisme polymère (voy. le précédent article et *Annuaire de Chimie*, 1847, p. 234, et 1848, p. 143) ne serait qu'un cas particulier de l'hétéromérie.

La manière dont M. Hermann s'y prend est réellement de nature à généraliser l'hétéromérie; il suffit, pour cela, de compliquer les formules comme il le fait; mais considérées de près, et réduites à leur valeur, ces formules établissent ce qu'on pouvait prévoir, l'isomorphisme des épidots, et elles se passent très-bien d'un mot nouveau. Du reste, il a déjà été question du travail de M. Hermann à l'occasion du mémoire de M. Laurent (page 2).

L'auteur démontre d'abord que toutes les variétés d'ortithe possèdent la forme cristalline de l'épidot, et que cette forme se maintient intacte quel que soit le nombre des équivalents d'eau en combinaison.

D'après cela, M. Hermann est conduit à classer de la manière suivante, les minéraux cristallisant dans la forme de l'épidot; on conviendra qu'il est au moins difficile de comprendre comment, avec une forme cristalline identique, ces corps peuvent avoir une composition si compliquée.

FAMILLE ÉPIDOT.

A. *Épidots exempts de cérium* ou *Épidots proprement dits.*

Espèce 1. Zoisite $3\left(2RO \begin{matrix} SiO^2 \\ CO^2 \end{matrix}\right) + 2(2R^2O^3, + 3SiO^3.)$

Variétés.

a. zoisite grise.
b. « rouge.

α thulite.
β withamite.
c. zoisite brune.
d. « noire ou mangan-épidot.
e. « verte.
Annexe pistazite.

Espèce 2. Bucklandite $2\left(2RO + \frac{SiO^2}{CO^2}\right) + 2R^2O^3 + 3SiO^2$.

B. *Épidots* ou *Orthites cérifères.*

Espèce 1. Allanite (c'est l'orthite anhydre.)

Variétés.

a. cérine.
b. allanite ordinaire.
2. Ural-orthite $3(SiO^2, 2RO) + 3(SiO^2, 2R^2O^3) + HO$.
3. Orthite commune renfermant 3,5 p. 100 d'eau.
4. « de Fahlun « 5 p. 100 »
5. « de Finbo « 8
6. Xantorthite « 11,4
7. Pyrorthite, désigne les orthites bitumineuses.

Les zoisites, les pistazites et les bucklandites renferment toujours près de 2 pour 100 d'acide carbonique; on sait que MM. Berlin et Bahr ont déjà constaté la présence de cet acide dans les orthites. Il est vrai que le procédé suivi par M. Hermann pour doser l'acide carbonique n'est pas très-rassurant; nous en parlerons plus loin.

L'auteur confirme aussi l'observation de M. Turner, suivant laquelle certains épidots renferment de l'acide borique, en quantité tellement minime, il est vrai qu'il a été impossible de le doser.

Contrairement à ce qui a été admis jusqu'ici, M. Hermann a constaté dans les pistazites et les orthites la présence du protoxyde de fer.

Par suite de différents échanges isomorphiques, les zoisites sont colorées diversement. La zoisite commune est grise; le thulite et le withamite sont rouges; le mangan-épidot est noir.

Les bucklandites sont verts ou noirs. Ces derniers sont faciles à reconnaître et ne peuvent d'ailleurs être confondus qu'avec le man-

gan-épidot, qui ne renferme pas de protoxyde de fer et ne possède par conséquent, pas les caractères de ce corps.

Il est plus difficile de reconnaître les bucklandites verts qui diffèrent des zoisites vertes, en ce que leur poudre fortement calcinée est en partie insoluble dans l'acide chlorhydrique, tandis que celle des zoïsites vertes s'y dissout complétement, et la dissolution se prend en gelée quand on fait bouillir. La portion de bucklandite qui se dissout dans l'acide chlorhydrique, ne se prend en gelée que quand une bonne partie de cet acide s'est évaporée. Il résulte donc de cette propriété, un embarras pour différencier les bucklandites verts d'avec les épidots verts, formés par un mélange de bucklandite et de zoisite, embarras que ne saurait lever ni la densité, ni la couleur, ni la dureté, ni la forme ou l'origine.

Voici maintenant les procédés qui ont permis à M. Hermann de trancher, à l'égard de ces différents minéraux, quelques-uns des points en litige.

On admet généralement que les pistazites ne renferment que du sesquioxyde de fer, tandis que les orthites contiennent du protoxyde. Voici comment M. Hermann a procédé pour examiner cette question.

Les orthites furent employés sans préparation préalable; les pistazites furent d'abord calcinés; ensuite on introduisit le minéral dans un ballon plein d'acide carbonique, puis on fit dissoudre dans l'acide chlorhydrique; l'acide en excès fut chassé par la distillation, et le résidu dissous dans l'eau bouillie fut décomposé par le carbonate de baryte, toujours à l'abri de l'air; la dissolution, ainsi décomposée, renferme toujours du protoxyde de fer, que l'on précipite par le sulfhydrate d'ammoniaque, et que l'on transforme en sesquioxyde par la calcination à l'air.

Outre le fer, le précipité que forme le sulfure ammonique dans la dissolution des orthites, renferme encore du cérium et du lanthane; on les sépara de l'oxyde de fer en dissolvant dans l'acide chlorhydrique, saturant la dissolution par du sulfate de potasse, et précipitant le fer par l'ammoniaque.

Après avoir constaté, à l'aide du chalumeau, le dégagement d'un gaz qui agissait sur l'eau de chaux de la même manière que l'acide carbonique, M. Hermann a dosé cet acide, en chassant d'abord l'eau, à l'aide d'une légère calcination, puis calcinant vivement dans un feu de forge; la perte éprouvée dans ce dernier cas fut calculée comme acide carbonique.

Nous passons sur les nombreuses citations de M. Hermann, et sur les analyses qu'il invoque à l'appui de son opinion sur l'hétéromérie, et nous ne résumerons que les résultats qui paraissent nouveaux.

Voici les analyses que M. Hermann a faites des diverses espèces de zoisites :

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
Silice.....	40,95	42,80	44,56	37,86	37,32	37,47
Alumine.....	30,34	31,14	23,72	16,30	22,85	24,09
Sesquioxyde de manganèse...				18,96		
Chaux.....	21,56	18,72	24,71	13,42	22,03	22,19
Protoxyde de fer	4,96	2,288		7,41	1,86	2,81
» de manganèse.....				4,82		
Acide stannique. Oxyde de cuivre				0,40		
Magnésie.....		1,63			0,77	
Soude		1,89				
Sesquioxyde de fer			8,33		11,56	10,60
Eau	0,56	0,64			0,29	0,34
Acide carbonique.....	1,13				2,64	1,90

a, constitue la zoisite grise, originaire de Falltigel dans le Tyrol ; elle est transparente ; sa dureté est de 6,0 ; sa densité de 3,28.

b, zoisite rouge, clivable suivant 2 faces, sous un angle de 92°30′, transparente ; sa dureté est de 5,5 à 6 ; la densité de 3,1 à 3,2. L'analyse que nous en donnons est de M. C. Gmelin.

c, zoisite brune. Densité = 3,387 ; cette zoisite provient de Rothlaue (canton de Berne) ; elle a été analysée par M. Rammelsberg.

d, zoisite noire, analysée par M. Sobrero.

e, zoisite verte. Elle constitue des cristaux tabulaires qui se distinguent nettement de ceux des autres zoisites. Ces cristaux sont lamelleux, opaques ou transparents, et colorés des différentes nuances du vert. Dureté = 6,0. Densité de 3,37.

f, cette zoisite est d'Achmatowsk, où elle se trouve dans un gisement près de Naschimskaja-Gora. Elle cristallise également en tables d'un volume souvent considérable ; elles sont vert clair et possèdent une densité de 3,33.

Toutes ces zoisites cristallisent dans le système du prisme rhomboïdal oblique.

Pistazite.

M. Hermann donne le nom de *pistazite* à des épidots dont la composition ne s'accorde pas avec la formule

$$3SiO^2 + 2R^2O^3 + 3(SiO^2, 2RO).$$

Voici les résultats analytiques obtenus avec les différentes variétés de pistazite :

	1	2	3	4	5	
					a	*b*
Silice	36,79	36,87	37,47	37,60	36,87	37,38
Alumine	21,24	18,13	18,64	18,57	18,72	18,25
Sesquioxyde de fer	12,96	14,20	14,15	13,37	12,34	12,31
Protoxyde de fer	5,20	4,60	2,56	5,55	2,20	2,20
Chaux	21,27	21,45	22,06	21,19	24,79	24,72
Eau	0,55	0,67	0,65	0,46	0,59	0,59
Acide carbonique	2,31	0,89	0,79	1,22	1,61	1,61
Magnésie		0,40		1,40	0,39	0,59
Soude		0,08	2,28		0,91	0,91
Acide borique		traces	traces		traces	traces

N° 1, ce *pistazite* est *d'Arendal;* il est très-connu des minéralogistes; densité, 3,49.

N° 2, *pistazite de Burowa*, se rencontre parfois en géodes dans lesquelles les cristaux sont disposés en escaliers et colorés en vert foncé et transparents; cassure vitreuse; dureté = 6,0; densité = 3,35.

N° 3 porte aussi le nom de *puschkinite;* il est de Werchneiwinsk. Vus par réflexion, les cristaux sont vert olive. Dureté, 6,0; densité, 3,43.

N° 4, c'est le *pistazite de Bourg d'Oisans,* dans le Dauphiné; il est vert olive et transparent. Dureté, 6,0; densité, 3,38.

N° 5, *pistazite d'Achmatowsk* qui se rencontre fréquemment en hémitropies; il possède un éclat vitreux, une cassure inégale. Dureté, 6,0; densité, 3,39.

Bucklandites.

Les bucklandites dont parle M. Hermann sont tous connus, à l'exception de celui d'Achmatowsk, qui fut pris, jusqu'à ce jour, pour du sphène noir avec lequel il a beaucoup de rapport par ses

propriétés extérieures; cependant il en diffère considérablement par ses angles, qui sont ceux de l'épidot. Sa dureté est de 6,0; sa densité de 3,51.

L'analyse a donné

Eau	0,68
Acide carbonique	0,32
Silice	36,97
Alumine	21,84
Sesquioxyde de fer	10,19
Protoxyde de fer	9,19
Chaux	21,14

Épidots cérifères ou orthites.

Ces minéraux sont noirs, compactes ordinairement. Ils forment rarement des cristaux qui sont toujours des prismes rhomboïdaux, ayant les mêmes angles que ceux des épidots.

Le protoxyde de cérium et le lanthane y sont parfois remplacés par la chaux et l'yttria, et réciproquement. L'alumine l'est quelquefois par le sesquioxyde de fer; cependant ces orthites diffèrent souvent par l'eau.

C'est ce qui a conduit M. Hermann à les diviser en différentes espèces, ainsi qu'on l'a vu plus haut.

Les orthites ont été examinés par beaucoup de chimistes; néanmoins M. Hermann soumet leurs analyses à une révision, afin de les adapter à sa théorie des corps hétéromères.

Il existe un minéral qui a été décrit très-souvent sous le nom de *tschewkinite*, et qui n'est, suivant M. Hermann, que de l'orthite.

Le véritable tschewkinite se distingue de l'orthite par sa densité qui est de 4,5, tandis que la densité de l'orthite de l'Oural ne dépasse jamais 3,6. Le premier possède une cassure conchoïde polie, et se gonfle quand on le chauffe. L'orthite ne se modifie qu'à une température élevée, alors il fond sur les arêtes; sa cassure est inégale.

Nous mettons l'analyse que M. Hermann a faite de ce prétendu tschewkinite, en regard avec celle de M. Ulex et de M. Choubine.

	Hermann.	Choubine.	Ulex.
Silice	35,49	34,90	33
Alumine	18,21	11,45	18
Sesquioxyde de fer / Protoxyde de fer	13,03	20,65	18
» de cérium	10,85	9,45	
Oxyde de lanthane	6,54	6,90	
» d'yttria		0,95	
Chaux	9,25	7,10	10
Magnésie	2,06	1,30	
Protoxyde de manganèse	2,37	2,88	
Eau	2,00	2,00	
		TiO^2 1,65	

M. Hermann n'a pu y trouver de l'yttria.

L'orthite commun a beaucoup d'analogie avec le minéral précédent ; il en diffère cependant par l'eau.

M. Hermann a examiné l'orthite commun de Werchoturie en Sibérie ; on sait que M. Hermann le considère comme du gadolinite, M. G. Rose comme du bucklandite, et M. Kupffer comme de l'orthite. Du reste, il a la forme et les propriétés physiques du bucklandite ; mais il renferme de l'eau, ce qui conduit l'auteur à le classer parmi les orthites.

Ce minéral est toujours cristallisé, souvent même on le rencontre en hémitropies, fait qu'on n'avait pas encore remarqué chez les orthites.

Ses faces sont ternes, il est noir ; sa cassure est brillante ; sa dureté est de 6,0, sa densité de 3,48 à 3,66.

Au chalumeau, il se transforme en une scorie noire ; chauffé dans un ballon il perd de l'eau.

L'analyse a donné

Silice	32,46
Alumine	18,09
Sesquioxyde de fer / Protoxyde de fer	13,84
Protoxyde de cérium	6,77
Lanthane	9,76
Yttria	1,50
Chaux	13,18
Magnésie	1,02

Protoxyde de manganèse.....	traces.
Oxyde de cuivre.....	
Eau.....	3,40

139. Étude des produits volcaniques de l'Hékla; par M. Genth (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 13).

A l'exception de quelques analyses isolées de laves du Vésuve et de l'Etna, nous ne possédons rien de positif sur les produits d'éruption des volcans; il est donc impossible de dire si ces produits ont varié suivant les époques; s'ils ont tous la même composition, ou, enfin, s'il y a une relation quelconque entre les laves des différentes périodes.

Le travail de M. Genth, qui porte sur des laves anciennes et modernes que M. Bunsen a recueillies près de l'Hekla, permet de répondre à ces questions; il en résulte, en effet, que :

1° Les laves de l'Hékla diffèrent essentiellement de celles du Vésuve et de l'Etna, des basaltes et des phonolites en ce qu'elles sont complétement insolubles dans l'acide chlorhydrique, et ne lui cèdent que des traces de fer magnétique;

2° Que les laves renferment un seul élément essentiel qui en constitue la masse principale, élément qui possède la composition du wichtisite;

3° Que si les corps qui les composent n'y sont pas contenus dans les proportions du wichtisite, ils renferment des minéraux qui déterminent les différences dans les analyses.

Voici maintenant les détails :

	1. Lave de Thjorsá.	2. Lave de Háls.	3. Lave de Ehfrah-volshraun.	4. Lave de 1845.	5. Cendres de l'éruption de 1845.
Silice.....	49,60	55,92	60,06	56,68	56,89
Alumine.....	16,89	15,08	16,59	14,93	14,18
Protoxyde de fer.....	11,92	15,18	11,37	13,35	13,93
» de manganèse....	»	traces.	traces.	traces.	0,54
» de cobalt.....	traces.	0,00	0,00	0,00	0,00
» de nickel.....	»	0,00	0,00	0,00	0,00
Magnésie.....	7,56	4,21	2,40	4,10	4,05
Chaux.....	13,07	6,54	5,56	6,41	6,23
Soude.....	1,24	2,51	3,60	3,46	2,35
Potasse.....	0,20	0,95	1,45	1,07	2,64

La *lave de Thjorsà* consiste en un mélange de trois substances;

la masse principale, d'un gris noirâtre, est très-poreuse; ses pores sont, en partie, remplis des deux autres substances, dont l'une est du chrysolithe, et l'autre un minéral nouveau.

Les pores vides sont tapissés de petits cristaux rhomboïdaux.

L'analyse n° 1 représente le résultat brut obtenu avec la lave sans triage préalable.

Le minéral nouveau, que M. Genth appelle *thjorsauite*, cristallise en prismes rhomboïdaux qu'il croit obliques; ils ne se clivent que dans une direction ; leur cassure est inégale. Ils sont transparents. Leur dureté est de 6; leur densité est de 2,688 à 17°.

Réduits en petites lamelles, ils sont fusibles au chalumeau. Ils se dissolvent dans le borax et dans le sel de phosphore ; dans ce dernier cas ils abandonnent un petit squelette de silice.

L'analyse a conduit aux résultats suivants :

	I.	II et III.	Oxygène.
Silice	49,15	48,36	25,59
Alumine	perdu.	30,59	14,30
Sesquioxyde de fer	1,62	1,37	0,41
Magnésie	traces.	0,97	0,39
Protoxyde de manganèse	traces.	traces.	»
Chaux	17,28	17,16	4,90
Soude	»	1,13	0,29
Potasse	»	0,62	0,10

d'où M. Genth déduit la formule

$$2(2SiO^3, 3RO) + 5(SiO^3, Al^2O^3),$$

ce qui le rapproche singulièrement du skapolithe, du barsowite et du bitownite. En effet, en doublant la formule du thjorsauite et la comparant avec celle des autres, on trouve

$$\begin{array}{ll} \text{Skapolithe} & = 2(2SiO^3 + 3RO) + 4(SiO^3, Al^2O^3) \\ \text{Thjorsauite} & = 2(2SiO^3 + 3RO) + 5(SiO^3, Al^2O^3) \\ \left.\begin{array}{l}\text{Barsowite}\\ \text{Bytownite}\end{array}\right\} & = 2(2SiO^3 + 3RO) + 6(SiO^3, Al^2O^3) \end{array}$$

M. Genth a aussi analysé le chrysolithe de cette lave : ses résultats sont d'accord avec la formule $SiO^3 + 3RO$ établie par des recherches antérieures.

La *lave de Háls* est plus moderne que celle de Thjorsá, elle est

cristalline, d'une cassure inégale, terne, mais d'un éclat faiblement vitré sur les faces de clivage et les faces des cristaux qui appartiennent probablement au système du prisme rhomboïdal droit. Cette lave est opaque et noirâtre. Sa densité est de 2,919 à 5°; sa dureté de 5,5 à 6. Elle est un peu magnétique.

Quand on expose de petites parcelles de cette substance au dard du chalumeau, elle fond en une perle vitreuse. Avec le borax et le sel de phosphore, elle donne les réactions du fer.

Elle est insoluble dans l'acide chlorhydrique; son grain est fin et cristallin; elle est remplie de pores dans lesquels on aperçoit des facettes rhomboïdales.

M. Genth déduit des analyses de cette lave la formule

$$2SiO^3 + Al^2O^3 + 2SiO^3 + 3RO,$$

qui est celle de la wichtisite de M. Laurent.

Lave d'Efrahvolshraun. — Elle n'est pas cristallisée. Sa cassure est inégale, légèrement conchoïde. Elle est noire, sa rayure est grise. Densité à 5° = 2,776; dureté = 5,5 à 6. Elle est faiblement magnétique.

Avec le chalumeau et l'acide chlorhydrique elle se comporte comme les précédentes.

On y trouve toujours de 2 à 3 pour 100 d'un minéral blanc, feldspathique, cristallin. M. Genth croit que c'est de l'orthoklase; on y trouve encore un peu de chrysolithe et de fer magnétique.

Cette lave est plus jaune que les précédentes, qu'elle recouvre en grande partie.

Lave de 1845. — Cassure légèrement conchoïde. Elle est noirâtre et possède un éclat vitré sur les facettes cristallines. Rayure grise. A 5°, sa densité est de 2,819; sa dureté est de 5,5 à 6,5. Elle est faiblement magnétique.

Avec le chalumeau et l'acide chlorhydrique elle fournit les caractères des précédentes laves. Elle renferme en très-petite quantité un minéral feldspathique.

Cendres. — Ce sont de petites scories, d'un éclat qui varie entre le terne et le vitré. Elles sont noires, grises et parfois rouges. Sa densité est de 2,815; sa dureté, de 5,5 à 6.

Relativement à l'action du chalumeau et des acides, elle ne diffère en rien des précédentes.

Nous ajouterons quelques mots sur la marche analytique que M. Genth a suivie dans son travail.

Les laves étant insolubles dans l'acide chlorhydrique, elles furent désagrégées avec du carbonate de soude; la masse fondue, ramollie par l'eau, fut décomposée par l'acide chlorhydrique, et la silice séparée par la filtration.

La dissolution très-acide fut précipitée par l'ammoniaque, on laissa reposer ; le dépôt d'alumine, etc., ayant été bien lavé, puis calciné, fut mis en digestion avec de l'acide chlorhydrique, ce qui fournit une nouvelle portion de silice. En faisant bouillir le liquide pendant quelque temps avec de la potasse concentrée, on sépara l'oxyde de fer et la magnésie, on précipita l'alumine par le sulfure ammonique.

La liqueur restante, légèrement acidulée, ayant été réduite à un petit volume, fut alcalisée par de l'ammoniaque. Il se sépara un peu d'alumine qu'on ajouta au reste. La chaux du liquide filtré fut éliminée par l'oxalate d'ammoniaque.

Pour doser les alcalis on attaqua la lave par l'acide fluorhydrique ; la masse désagrégée fut humectée avec un peu d'acide sulfurique, puis calcinée et lessivée. Le liquide filtré fut aiguisé par de l'acide chlorhydrique, puis précipité par du carbonate de baryte, et la dissolution restante, filtrée, fut traitée par l'oxalate et le carbonate d'ammoniaque. Après avoir réduit à un petit volume, on achève la précipitation de la baryte au moyen d'un peu de carbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque caustique, puis on évapore à sec; on chasse les sels ammoniacaux par la calcination, et on élimine le restant de magnésie par de l'oxyde de mercure. Il ne reste plus que les chlorures de potassium et de sodium qu'on pèse, puis on dose le potassium à l'état de chlorure double de platine et de potassium. Le sodium se dose alors par différence.

140.— Analyse de minéraux ; par M. Kerndt (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 207).

Folsite verte de Bodenmais.—Ce minéral se trouve dans un gisement de pyrite magnétique ; il se présente souvent en beaux cristaux ; leur densité est de 2,56/5 à 18° C.

Quand on en expose un fragment à la flamme du chalumeau, on observe distinctement la coloration caractéristique de la soude ; avec le borax on obtient une perle transparente qui possède, à chaud,

une légère teinte jaunâtre provenant du fer. Avec le salpêtre il se produit la réaction du manganèse.

Une moyenne de deux analyses a donné pour 100 parties de cette variété de felsite verte, la composition suivante :

Acide silicique	63,657
Protoxyde de fer	0,451
Chaux	0,394
Protoxyde de manganèse	0,153
Alumine	17,271
Magnésie	2,281
Potasse	10,659
Soude	5,134

Ce qui conduit à la formule

$$2(3SiO^3 + Al^2O^3) + 2SiO^3 + 3KO,$$

formule qui diffère un peu de celle des autres feldspaths ; il est vrai que ce felsite renferme beaucoup plus de magnésie qu'on n'en a trouvé, jusqu'à ce jour, dans les feldspaths.

Oligoclase renfermant du cérium.—Dans une excursion aux environs de Marienberg, M. Kerndt trouva une variété de felsite qui portait le caractère extérieur des minerais de cérium de la Suède; M. Breihaupt le considérait comme de l'oligoclase, ce que M. Kerndt vient de confirmer par l'analyse.

Ces minéraux cérifères se rencontrent dans des calcaires dolomitiques anciens; sur les limites du gisement, ils possèdent l'aspect de la serpentine, dont ils ont la dureté et le clivage.

La densité de cet oligoclase est de 2,66 à 2,68. La face où le clivage est le plus facile possède un éclat nacré et gras : la dureté est un peu supérieure à celle du feldspath ; la couleur est vert pistache mêlé de brun ; la raie est incolore ; en petites lames il est transparent.

Au chalumeau, il présente les mêmes réactions que le felsite de Bodenmais, cependant il est plus fusible que ce dernier, sans doute parce qu'il renferme plus de soude.

La composition, déduite d'une moyenne de deux analyses, est la suivante :

Acide silicique	61,958
Alumine	22,658

Sesquioxyde de fer	0,348
Magnésie	0,104
Sesquioxyde de manganèse	0,396
Chaux	2,025
Potasse	3,079
Soude	9,432

d'où la formule

$$2SiO^3 + Al^2O^3 + SiO^3,NaO,$$

qui est celle que Berzelius attribue à l'oligoclase d'Ytterby et de Danvikszoll.

Bodenite.—Ce minéral accompagne le précédent; il constitue des prismes de 110 à 112°, de couleur brune plus ou moins foncée, et d'une cassure conchoïde même inégale. Sa densité est de 3,523.

Chauffé dans un tube, il perd de l'eau qui possède une légère réaction acide; en même temps il devient jaunâtre. Quand on en calcine un morceau sur une lame de platine, il se produit, tout d'un coup, une vive incandescence analogue à celle des gadolinites d'Ytterby. Au chalumeau, un petit débris de ce minéral fond à la longue aux extrémités et produit la flamme particulière à la soude. Avec le borax, ce minéral produit la réaction du fer; avec le salpêtre, on obtient la réaction du manganèse.

100 parties sont formées de :

Silice	26,12
Alumine	10,33
Protoxyde de fer	12,05
Yttria	17,43
Chaux	6,32
Magnésie	2,33
Protoxyde de manganèse	1,61
Potasse	1,21
Soude	0,84
Protoxyde de cérium	10,46
Oxyde de lanthane	7,56
Eau	3,01

de là M. Kerndt déduit la formule

$$2SiO^3 + 9RO + SiO^3,Al^2O^3.$$

Muromontite.—Le nom de muromontite doit rappeler l'origine de ce minéral, des environs du village de Mauersberg (*mauer*, mur; *berg*, montagne), en Saxe.

Il se rencontre en société du bodenite cristallisé; il se présente en petits grains sans cristallisation; sa cassure est conchoïde, mate; sa couleur est noire avec une nuance de vert qui est très-sensible dans la lumière réfléchie; son éclat est plus vif que celui du bodenite. La raie est blanc grisâtre virant au vert. Sa dureté est près de 9. En petites lames, il est légèrement transparent. Sa densité est de 4,265. Quand on le calcine, il ne manifeste pas la phosphorescence du bodenite, mais il change de couleur.

Au chalumeau, il se comporte comme le bodenite et ses réactions par voie humide sont celles de ce minéral, à l'exception, toutefois, que le muromontite renferme de la glucine qui modifie un peu ces caractères.

La composition du muromontite en 100 parties est la suivante :

Silice	31,089
Alumine	2,235
Glucine	5,516
Yttria	37,143
Protoxyde de fer	11,231
Magnésie	0,424
Protoxyde de manganèse	0,905
Chaux	0,707
Soude	0,651
Potasse	0,170
Lanthane	3,536
Protoxyde de cérium	5,544
Eau et perte	0,849

Ces nombres ne se prêtent à aucune espèce de formule.

M. Kerndt a pu constater la présence du didyme dans le bodenite et le muromontite; il ajoute qu'il n'a pas obtenu de bons résultats avec la méthode de M. Lucien Bonaparte, méthode qui consiste à séparer le didyme du cérium et du lanthane au moyen de l'acide valérique dont le sel de didyme est très-soluble dans les dissolutions acides, tandis que le valérate de cérium y est très-peu soluble. Il

suffirait donc de dissoudre les deux oxydes dans l'acide nitrique et de précipiter le protoxyde de cérium par l'acide valérique.

141.—Analyse de minéraux; par M. Genth (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 270).

Baulite. — Ce nom a été donné par M. Forchhammer à un minéral qui constitue, avec le quartz, le mont Baula, en Islande.

Ce minéral étant toujours associé à des cristaux de quartz, M. Rammelsberg a cru qu'il n'était qu'un produit de la fusion du quartz avec le feldspath ; mais M. Genth s'est assuré qu'il n'en est pas ainsi et que le baulite est réellement un minéral particulier.

Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques; sa cassure est inégale, légèrement conchoïde. Sa dureté est de 5,5 à 6 ; à 6° sa densité est de 2,656. Il est blanc, limpide, transparent et possède un éclat vitré.

Avec le borax et le sel de phosphore, le baulite donne des verres limpides; au chalumeau, il n'est fusible que quand il se trouve en lames minces ; il est insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Le baulite est toujours accompagné de fer magnétique en petits octaèdres ne renfermant pas de titane, et qu'on peut très-bien enlever à l'aide d'un aimant ou de l'acide chlorhydrique.

Deux analyses faites avec le baulite ont donné les résultats suivants, exprimés en 100 parties :

	I.	II.
Silice	»	80,23
Alumine	12,08	11,34
Chaux	0,95	1,46
Magnésie	traces.	
Protoxyde de manganèse	traces.	
Soude	2,26	
Potasse	4,92	

M. Genth déduit de là la formule

$$6SiO^3 + Al^2O^3 + 2SiO^3 + RO,$$

qu'on peut considérer comme un feldspath qui renferme, comme l'orthoklase, le double de silice.

Le *phillipsite* a été analysé par beaucoup de chimistes, mais les résultats sont tout à fait contradictoires.

Le minéral analysé par M. Genth a été trouvé au pied du mont Stempel, près de Marbourg; M. Gmelin l'avait déjà examiné, et les nombres obtenus par M. Genth s'accordent assez bien avec ceux de ce dernier, que nous mettons en regard :

	Genth.	Gmelin.
Silice	48,17	48,51
Alumine	21,11	21,76
Peroxyde de fer	0,24	0,99
Chaux	6,97	6,26
Baryte	trace.	trace.
Soude	0,63	0,00
Potasse	6,61	6,33
Eau	16,62	17,23

De plus, ces analyses s'accordent avec celles que M. Wernekink a faites avec un phillipsite provenant d'Anerode, près de Giessen.

Sans trop y insister, M. Genth conserve provisoirement, pour ce minéral, la formule

$$16SiO^3 + 8Al^2O^3 + 4SiO^3 + 6RO.$$

Minerai de fer des environs de Siegen.—Aux environs de Siegen, on trouve des filons de basalte injectés dans une couche de fer spathique; aux points de contact des deux roches, le fer spathique a été transformé en fer magnétique; ce spath a été analysé par M. Schnabel (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 153), qui y a trouvé une notable quantité de manganèse.

Cette circonstance a engagé M. Genth à analyser le fer magnétique qui provient de la décomposition de ce spath; il trouve qu'il possède la composition de l'aimant ordinaire, avec cette différence qu'une partie d'oxyde de fer est substituée par du manganèse

$$Fe^2O^3 \left\{ \begin{array}{l} FeO \\ MnO \end{array} \right.$$

Les résultats analytiques, exprimés en centièmes, sont les suivants :

Peroxyde de fer	66,71	65,68
Protoxyde »	13,65	14,09
» de manganèse	17,11	16,25
Oxyde de cobalt, » de cuivre, Eau et acide carbonique	traces.	
Sable	1,34	2,34

142. — Présence du succin dans les bois fossiles; par M. Reich (*Archiv der Pharmacie*, t. CIV, p. 155).

M. Reich a reconnu que les bois fossiles, les lignites que l'on trouve sur les bords de la Baltique, renferment une notable quantité d'acide succinique; il en a retiré cet acide par la distillation sèche et à froid, en traitant le bois fossile par une lessive de potasse.

Un de ces fossiles, provenant du *taxites Aykii*, a donné un acide cristallin qui différait beaucoup de l'acide succinique par les propriétés.

M. Reich a encore examiné les cendres des lignites sur lesquelles il a opéré; il y a trouvé :

	Lignite provenant du *pinites succinifer*.	Cônes de conifères.
Cendres fournies	4,96 p. 100	5,22 p. 100
Potasse	4,04	4,80
Soude	»	»
Chaux	16,65	10,45
Magnésie	6,46	7,24
Sesquioxyde de fer	6,05	5,34
Alumine	12,43	10,41
Acide carbonique	3,22	1,10
» sulfurique	14,15	16,24
» chlorhydrique	0,68	0,46
» phosphorique	15,30	17,74
» silicique	21,02	26,22

143. — Sur un hydrate naturel d'acide silicique; par M. Salvétat (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 348).

Cet hydrate existe en grande abondance aux environs d'Alger; il

est pulvérulent, friable et se répand en poussière à la moindre agitation de l'air ; il ne fait point pâte avec l'eau, comme le kaolin. Il est infusible au chalumeau et à la haute température des fours à porcelaine de Sèvres ; toutefois, il s'y altère en perdant sa blancheur et en se contractant.

Chauffée dans un tube fermé, cette substance perd beaucoup d'eau, mais elle en retient toujours une certaine quantité qu'elle n'abandonne, ensuite, qu'à une chaleur intense.

Le sel de phosphore ne paraît pas l'attaquer ; la potasse et la soude la dissolvent lentement, même quand elle a été calcinée.

M. Salvétat a trouvé pour la composition de 100 parties de ce minéral les proportions suivantes :

Acide silicique	90,91
Eau	9,19

Cette composition qui s'accorde avec la formule $2\,SiO^3 + HO$ est celle que M. Fournet attribue aux amas de silice gélatineuse qu'il a trouvés à Ceyssat et à Randan, et qu'il a nommée *randanite*.

De plus, cet acide $2SiO^3 + HO$ a été obtenu tout récemment par voie artificielle (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 37) par M. Dovéri. Cependant M. Salvétat pense que ces deux hydrates ne sont qu'isomères, car le dernier supporte une température de 100° sans s'altérer, tandis que l'hydrate naturel perd, à cette température, un demi-atome et se transforme en $4SiO^3 + HO$.

M. Salvétat rapproche ces différents hydrates des éthers siliciques obtenus par M. Ebelmen, qui correspondent tous les trois aux trois hydrates d'acide silicique actuellement connus. Néanmoins, il paraît que, dans ces deux séries, le silicium n'est pas sous la même modification, car la silice anhydre obtenue par la calcination des hydrates conserve sa solubilité dans les alcalis caustiques et carbonatés, tandis que celle obtenue par la combustion des éthers siliciques est aussi insoluble que le quartz.

144. — Sur le chloropale ; par M. de Kobell (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIV, p. 95).

Le chloropale a été successivement analysé par MM. Bernhardi, Brandes, Dufrénoy, Jacquelain, Biewend et Berthier ; l'échantillon

examiné par ce dernier provenait de Nontron (Dordogne), de là le nom de *nontronite* que M. Berthier lui a donné.

M. de Kobell repousse toutes les formules qui ont été attribuées au chloropale, par la raison qu'on a généralement considéré comme essentielle la silice qu'il renferme, tandis que, d'après ce minéralogiste, une partie de cette substance y est contenue accidentellement.

L'échantillon analysé par M. Kobell a été découvert près de Passau, dans des gisements de graphite. Sa couleur est vert pistache, ses caractères chimiques sont les mêmes que ceux du chloropale de Hongrie et du nontronite d'Andréasberg, avec lesquels l'auteur l'a comparé.

Le chloropale analysé par M. Kobell était traversé d'opale blanc. La silice libre fut éliminée par un traitement préalable au moyen de la potasse. L'examen de ce chloropale et d'un échantillon de Hongrie a fourni les résultats suivants :

	De Passau.	De Hongrie.
Silice.....	80,66	70,00
Peroxyde de fer.....	9,74	14,25
Alumine.....	1,03	0,75
Eau.....	5,33	15,00
Résidu.....	2,66	»
Magnésie.....	traces.	»

M. Kobell n'indique pas les quantités de silice qui se trouvaient à l'état de liberté dans ce minéral; de sorte que rien ne paraît motiver la formule

$$2SiO^3 + Fe^2O^3 + 3HO,$$

qu'il lui attribue, et qui s'applique aussi, selon lui, au nontronite.

145. — Analyse de quelques grès cérames; par M. Salvétat (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 249).

La fabrication des grès cérames n'a pas été, jusqu'à présent, ramenée à des proportions simples et définies, relativement à la composition de la pâte. M. Salvétat a recherché dans quelles limites ces éléments pouvaient varier, en prenant en considération la nature du vernis dont ces produits céramiques sont recouverts.

Les grès analysés étaient de bonne qualité; cinq d'entre eux

avaient reçu une glaçure par des procédés divers, cinq autres étaient à l'état de grès mats.

Grès cérames lustrés et glacés.

SUBSTANCES.	Vauxhall. (1)	Helsinborg (2)	Frechen. (3)	Voisinlieu. (4)	St-Amand. (5)
Silice	74,00	74,60	64,01	74,30	75,00
Alumine	22,04	19,00	24,50	19,50	22,10
Oxyde de fer	2,00	4,25	8,50	3,90	1,00
Chaux	0,60	0,62	0,56	0,50	0,25
Magnésie	0,17	traces.	0,92	0,80	traces.
Alcalis	1,06	1,30	1,42	0,50	0,84
Perte	0,13	0,23	0,09	0,50	0,81

(1) Pâte blanchâtre fine, à surface poreuse, vernissée au sel marin.

(2) Pâte grisâtre grossière, vernissée au sel marin.

(3) Pâte brun foncé, fine, bien tournée, vernissée, à couverte terreuse.

(4) Pâte blanchâtre fine, vernissée au sel marin.

(5) Pâte commune à couverte terreuse. L'analyse que M. Salvétat en a faite confirme celle de M. Berthier.

Grès cérames mats.

SUBSTANCES.	Saveignies. (6)	Chine. (7)	Japon. (8)	Baltimore. (9)	Wedgwood (10)
Silice	65,80	62,00	62,04	67,40	66,49
Alumine	27,64	22,00	20,30	29,00	26,00
Oxyde de fer	4,25	14,00	15,58	2,00	6,12
Chaux	1,12	0,50	1,08	0,60	1,04
Magnésie	0,64	traces.	traces.	0,00	0,15
Alcalis	0,24	1,00	traces.	0,60	0,20
Perte	0,31	0,50	1,00	0,40	0,00

(6) Pâte brun clair, grossière, très-sonore.

(7) Pâte très-fine, fortement colorée en brun rouge.

(8) Pâte de même apparence que la précédente.

(9) Pâte blanchâtre très-fine.

(10) Pâte jaunâtre très-fine, très-sonore.

M. Salvétat décrit encore plusieurs expériences qu'il a faites sur ces pâtes; il établit que le grès de Wedgwood renferme 8 pour 100 de soude, ainsi qu'il résulte d'une analyse faite par M. Boutin.

Enfin, il déduit de ces recherches les propositions qui suivent :

1° Les grès cérames peuvent être divisés d'une manière générale en deux groupes, sous le rapport de leur contenance en silice. Ils en renferment une quantité variable entre 0,75 et 0,62.

2° Les grès mats en contiennent généralement moins que les grès vernissés.

3° La glaçure par le sel marin paraît exiger un excès d'acide silicique ; les autres glaçures s'appliquent indistinctement sur toute pâte, quelle que soit sa richesse en silice.

4° La glaçure appliquée sur le grès augmente à peine la proportion d'alcali renfermée dans la pâte ; ces alcalis sont fournis aux grès mats par les argiles, qui en renferment toutes en quantités variables.

146. — Recherches sur les minéraux tantalifères ; par M. Hermann (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIV, p. 207).

M. Hermann consacre de nouveau un très-long mémoire à la question, tant débattue (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 97 et suiv.), des acides du groupe tantalique. Les arguments de M. H. Rose ne paraissent pas l'avoir convaincu.

M. Hermann se plaint avec raison du vague qu'il y a dans les méthodes connues pour séparer les acides du groupe tantalique ; mais comme il ne nous en fait pas connaître de meilleures, nous reproduirons simplement ses nouvelles analyses.

Il a déterminé l'équivalent du mélange de ces acides au moyen de leurs chlorides ou de leurs sels de soude; mais il ne dit pas si cet équivalent a été déterminé avec les acides isolés.

Une variété de columbite originaire de Middletown, dans le Connecticut, a fourni un sel de soude formé de la manière suivante :

Acides du groupe tantalique.....	75,41
Soude.....	24,59.

La même variété en a fourni un autre formé de :

Acides	74,62
Soude	25,38.

Ce dernier sel de soude était cristallisé, il s'est formé au bout d'un temps très-long dans la dissolution même de ces sels de soude.

Le premier était pulvérulent ; il a été obtenu en ajoutant de l'hydrate de soude à la dissolution concentrée.

L'analyse que M. Hermann a faite de ce columbite s'accorde sensiblement avec celles du columbite d'Amérique publiées par M. H. Rose.

Ces deux chimistes ne diffèrent donc pas sur la composition du columbite, mais ils diffèrent sur la nature des acides qu'ils renferment et parmi lesquels M. Hermann range son acide ilménique.

Le columbite de Bodenmais a fourni un sel de soude qui était formé de

Acides	77,85
Soude	22,15

Sa densité oscillait entre 5,7 et 6,39.

Celle du columbite des monts Ilmen était de 5,43 à 5,73.

L'analyse de ce minéral a donné les nombres suivants :

Acides du groupe tantalique	80,47
Protoxyde de fer	8,50
» de manganèse	6,09
Yttria	2,00
Magnésie	2,44
Protoxyde d'urane	0,50

147. — Sur le vanadiate de cuivre et le psylomélane; par M. Credner. — **Sur le psylomélane;** par M. Rammelsberg (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIV, p. 546 et 559).

Aux environs de Friedrichsrode, près du gisement du volborthite, dans une couche de pyrolusite, on trouve une masse verte, amorphe, analogue au volborthite, et accompagnée de psylomélane. Cette masse verte renferme un noyau gris ; les deux

masses contiennent les mêmes éléments, mais dans différentes proportions, ainsi que le prouve l'analyse :

	Minéral vert.	Minéral gris.
Oxyde de cuivre	44,15	38,27
Chaux	12,28	16,65
Magnésie	0,50	0,92
Protoxyde de manganèse	0,40	0,52
Acide vanadique	36,58	39,02
Eau	4,62	5,05
Résidu	0,10	0,76
Perte	1,37	»

M. Credner attribue au premier minéral la formule

$$5(VaO^3, 4CuO) + 2(VaO^3, 4CaO) + 7HO,$$

et pour le second la formule

$$3(VaO^3, 4CuO) + 2(VaO^3, 4CaO) + 5HO.$$

Le minéral vert ne présente qu'une face de clivage qui est nacrée ; sa poudre est cristalline ; il possède une faible dureté ; sa densité est de 3,495. Chauffé dans un tube, il noircit en perdant de l'eau. Au chalumeau il se comporte comme le volborthite.

Exposé avec du borax à la flamme extérieure, il se produit un verre, vert jaunâtre, qui devient, dans la flamme intérieure, d'un vert émeraude d'abord, puis d'un rouge de cuivre.

Il se dissout facilement dans l'acide nitrique en dégageant du chlore. Avec un excès d'acide, la dissolution devient verte ; quand on la neutralise elle devient jaune. Étendue d'eau, cette dernière laisse déposer un précipité brunâtre, et la dissolution devient légèrement verte.

Le minéral gris est également à cassure cristalline, sa poudre est brunâtre. Il est opaque, d'un aspect vitreux; sa cassure est inégale; il possède une dureté de $3\frac{1}{2}$ et une densité de 3,86. Avec le chalumeau et les acides, il se comporte comme le précédent.

M. Credner a aussi analysé le psylomélane qui accompagne le vanadiate précédent.

Le psylomélane est cristallin, noir, d'un aspect métallique, opa-

que. Il possède un clivage distinct et deux autres qui sont perpendiculaires entre eux. Sa densité est de 5,034 ; sa dureté est de 4 $\frac{1}{2}$.

100 parties de ce minéral renferment :

Oxyde de cuivre	42,13
» de manganèse	22,96
Baryte	0,52
Peroxyde de manganèse	31,25
Chaux	0,63
Acide vanadique	traces.
Eau	0,25
Perte	0,63

En négligeant la chaux, l'acide vanadique et l'eau, M. Credner construit la formule

$$5(Mn^2O^3, 4CuO) + 3(Mn^2O^3, 4MnO).$$

D'après M. Rammelsberg, cette formule serait tout simplement

$$2Mn^2O^3 + 3CuO;$$

et comme ce minéral n'a pas d'analogue, M. Rammelsberg propose de le nommer *crednerite.*

148. — Sur le tétradymite de Schubkau; par M. Hruschauer (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 457).

Le tétradymite de Schubkau a été analysé plusieurs fois déjà ; Berzelius le représente par la formule

$$5Bi + 2TeBi.$$

La nouvelle analyse de M. Hruschauer confirme celle de Berzelius.

M. Hruschauer sépare le tellure de ce minéral en mélangeant avec son poids de carbonate de soude le minéral privé de sa gangue et lavé, réduisant en pâte compacte et chauffant le tout au blanc dans un creuset fermé. L'eau extrait de la masse refroidie, du sulfure et du tellurure de sodium; abandonnée à l'air, la dissolution absorbe peu à peu de l'oxygène, et au bout de quelques jours, le tellure s'est déposé en poudre verte; on le purifie par distillation.

149. — Sur la struvite; par M. Ulex. — **Sur le bicarbonate d'ammoniaque natif;** par le même (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 41 et 44).

Dans l'*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 250, nous avons parlé de la découverte faite par M. Ulex du phosphate de magnésie et d'ammoniaque natif qu'il a appelé struvite.

Il a trouvé depuis des cristaux beaucoup plus volumineux, dont il distingue trois formes : toutes les trois possèdent la composition du phosphate de magnésie et d'ammoniaque, mais elles renferment des quantités variables d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse.

La première forme consiste en prismes rhomboïdaux à 5 pans.

La deuxième en octaèdres rhomboïdaux.

La troisième en prismes à 3 pans.

Les cristaux de cette dernière forme renferment plus de fer et de manganèse que ceux de la seconde, qui en renferment encore plus que ceux de la première.

Il est à regretter qu'on n'ait pas déterminé ces formes par le goniomètre, la connaissance des angles aurait pu donner, jusqu'à un certain point, la mesure de l'influence que ces oxydes étrangers ont pu exercer sur la forme de ces cristaux.

Quoiqu'il en soit, il est impossible de méconnaître cette influence, puisque chaque modification de la struvite correspond à des proportions différentes de fer et de manganèse; il y a là sans doute un phénomène du genre de celui que nous signalons plus haut, page 207.

Le même auteur rapporte qu'on a trouvé sur la côte occidentale de la Patagonie des quantités tellement considérables de bicarbonate d'ammoniaque qu'on en fait l'objet d'un commerce assez important. M. Ulex a eu occasion d'en examiner un échantillon.

Il consistait en masses cristallines, transparentes, d'une couleur jaunâtre. Ces masses possèdent un clivage très-net dans deux directions, au moyen duquel on parvient à isoler facilement de longs prismes rhomboïdaux de 112°.

Dureté = 1,50, densité = 1,45.

Son odeur était fortement ammoniacale. Il s'effleurit un peu à l'air sec; à l'air humide il s'humecte; légèrement chauffé, il se volatilise sans résidu notable.

L'analyse de ce sel a conduit à la formule

$$2CO^2 + AzH^4O + HO,$$

avec un résidu de 4,67 pour 100.

C'est donc le sel dont M. Teschemacher a constaté la présence dans le guano (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 251).

150. — Composition du sel gemme, des eaux mères et de ses produits, des salines du Wurtemberg; par M. Fehling (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 269).

1) *Sel gemme provenant de la mine de Wilhelmsgluck, près de Hall.*

	A.		B.	
Chlorure de sodium	99,97	98,36	98,81	98,94
Sulfate de soude	»	0,03	»	»
» de chaux	0,02	0,55	0,11	0,16
Chlorure de calcium	»	»	0,02	0,02
Carbonate de chaux	»	0,52	0,16	0,07
» de magnésie	»	0,13	0,15	0,10
Alumine ou oxyde de fer	0,01	0,53	0,80	0,60

B est le sel gemme pulvérisé qu'on fournit au commerce.

2) *Saline près de Hall.* — La dissolution du sel gemme impur est conduite à Hall à l'aide d'un tuyau de trois lieues de long. L'eau mère ne se trouble que fort peu à l'ébullition. Voici la composition de cette eau, en comparaison avec celle du chlorure de sodium qu'elle a fourni, de l'eau mère assez pure, du schlot, et enfin avec la composition de l'eau mère moins pure de Lunebourg.

	Sole.	Sel de cuisine.	Eau mère.	Sole de Lunebourg.	Schlot.
Chlorure de sodium	25,72	98,9	25,84	24,66	6,15
Sulfate de soude	0,029	0,005	0,002 SO^3,KO	0,04 SO^3,NaO	14,27
« de chaux	0,17	0,498	0,410	0,34	63,05
Carbonate de chaux	0,003	0,005	»	»	10,00
Sulfate de magnésie	»	»	0,07	0,24	»
Carbonate de magnésie	»	»	»		0,57
Chlorure de magnésium	»	»	»	0,12	»

Oxyde de fer et alumine	»	»	»	»	2,75
Argile et silice	»	»	»	»	0,26
Bromure de sodium	»	»	traces.	traces.	»
Eau	74,078	0,602	73,678	74,60	2,95

3) *Salines de Friedrichshall.* — La saline possède cinq trous de sondage ; deux seulement sont exploités. *A* est un sel à grains fins, *b* un sel à grains moyens, *c* est un sel à gros grains.

	Sole.		Sel de cuisine.			Eau mère.	Schlot.
			a.	*b.*	*c.*		
Chlorure de sodium	25,5625		97,55	92,19	97,482	24,49	45,98
» de magnésium	0,0059		»	»	»	0,519	0,61
» de calcium	»		»	»	»	0,231	0,50
Bromure de sodium	»		»	»	»	0,024	»
Sulfate de chaux	0,4374		0,934	0,818	0,695	0,421	50,56
» de magnésie	0,0021	SO^3NaO	0,009	0,004	0,030	»	»
Carbonate de chaux	0,010		0,016	0,016	0,003	»	»
Alumine et oxyde de fer	»		»	»	»	»	0,72
Eau	73,982		1,488	0,972	1,79	74,315	2,08

4) *Saline de Clemenhall.* — Sur les quatre trous de sondage, un seul est exploité et fournit annuellement 700,000 pieds cubes de sole pure et incolore. 780,000 pieds cubes de sole produisent 4,000 pieds cubes d'eau mère.

	Sole.	Sel.		Eaux mères.	
Chlorure de sodium	25,902	96,714	96,686	24,823	25,679
Sulfate de soude	0,019	0,081	0,055	»	»
» de chaux	0,444	1,176	1,347	0,34	0,527
Carbonate de chaux	0,019	0,040	0,050	»	»
Chlorure de magnésium	traces.	»	»	0,661	0,305
» de calcium	»	»	»	0,477	0,035
Bromure de sodium	»	»	»	0,042	0,022
Eau	73,615	1,989	1,862	73,656	70,429

5) *Saline de Sulz.* — Cette saline est située à Bergfeld, à une lieue est de Sulz. La sole incolore renferme des traces de cuivre. Le schlot est presque entièrement soluble dans l'eau.

	Sole.	Sel.	Eau mère.	Schlot.
Chlorure de sodium	23,473	96,207	25,27	51,22
» de calcium	»	0,025	0,116	1,55
Bromure de sodium	»	»	0,017	»

Chlorure de magnésium.....	»	»	0,53	0,50
Sulfate de chaux.....	0,508	1,632	0,468	43,33
Carbonate.....	0,016	0,034	»	»
Oxyde de fer et alumine....	»	»	»	1,50
Eau.....	76,002	2,100	73,597	1,90

Aux environs de Sulz on exploite un sel qui se trouve dans de l'argile renfermant du sulfate de chaux; arrosé d'eau mère, ce sel sert à l'amendement des champs.

Ce sel est formé de :

Argile.....	22,0
Alumine et oxyde de fer.....	7,51
Sulfate de chaux.....	46,95
Carbonate de chaux.....	9,04
» de magnésie.....	9,88
Chlorure de sodium.....	1,09
Eau.....	4,25

6) *Saline de Wilhelmshall, près de Rottenmunster.* — La saline est alimentée par quatre trous de sondage; la sole est limpide et incolore.

Le sel *b* est jaune et donné aux bestiaux.

	Sole.	Sel.	Sel pur.	*b*.	Eau mère.	Schlot.
Chlorure de sodium.	25,625	98,1617	96,305	96,07	25,008	75,34
Bromure de sodium.	»	»	»	»	0,0257	»
Chlorure de calcium.	»	»	»	»	0,438	0,24
Chlorure de magnésium.....	traces.	»	»	»	0,513	0,64
Sulfate de soude....	»	0,160	0,066	0,168	»	»
» de chaux....	0,461	1,175	1,732	2,048	0,331	21,10
Carbonate de chaux.	0,0297	0,065	0,075	0,1117	»	»
Alumine et oxyde de fer.....	»	»	»	traces.	»	0,58
Eau.....	73,878	0,438	1,820	1,5972	73,682	2,10

7) *Saline de Wilhelmshall, près de Schwenningen.* — La sole limpide provenant de trois trous de sondage se trouble peu à l'ébullition; le sel de cuisine est tantôt à grains fins *a*, tantôt à gros grains *b*, ce dernier est très-blanc.

	Sole.		Sel.			
	N° 2.	N° 3.	*a.*	*b.*	*c.*	*d.*
Chlorure de sodium....	25,157	25,279	96,505	97,80	92,780	95,383
» de calcium...	0,013	0,027	»	0,085	0,080	0,099
Sulfate de chaux.....	0,465	0,455	1,413	0,303	1,445	2,943
Carbonate de chaux...	0,029	0,027	0,084	0,005	0,044	0,224
Chlorure de magnésium.	»	»	»	»	»	»
Eau.....	74,335	74,209	1,996	1,805	5,648	1,349

18,580 pieds cubes de sole ont produit, au bout de 30 jours, 2,720 quintaux de sel, 32 quintaux de schlot, 375 pieds cubes d'eau mère légèrement jaunâtre.

	Eaux mères.	Schlot.
Chlorure de sodium.....	24,912	86,79
Bromure de sodium.....	0,0135	»
Chlorure de calcium.....	0,644	0,92
» de magnésium....	0,403	»
Sulfate de chaux.....	0,303	9,44
Oxyde de fer.....	»	0,11
Eau.....	73,721	2,74

M. Fehling annexe à son mémoire l'analyse de l'eau mère des salines de Kreutznach, faite par M. Wechsler; cette eau mère est employée en médecine; elle est formée de :

Chlorure de sodium.....	0,389
Bromure de sodium.....	0,689
Chlorure de potassium.....	2,383
» de calcium.....	25,702
» de magnésium.....	3,757
Sesquichlorure de fer.....	0,009
Eau.....	67,069

151.—Analyse du spath calcaire d'Andréasberg; par M. Hochstetter (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 316).

Ce spath possédait des faces très-courbées, de sorte que les cristaux étaient presque arrondis. Sa densité était de 2,702.

1,029 grammes ont donné :

Silice.....	0,0190
Acide carbonique.....	0,4345

Chaux	0,5600
Protoxyde de fer	0,0160
Magnésie et manganèse	traces.

152. — Analyse du coprolithe ; par M. Dana (*Leonhardt's Jahrbuch der Mineralogie*, 1847, p. 729).

Ce coprolithe se trouve dans le grès du Connecticut ; il porte toujours des empreintes d'animaux.

100 parties de ce minéral renferment :

Magnésie et phosphate de chaux basique	39,60
Carbonate de chaux	34,77
Urate d'ammoniaque et de chaux	3,00
Sel marin	0,50
Sulfate de chaux et de magnésie	1,75
Eau et matières organiques	7,30
Grès	13,17

153. — Sur la composition chimique du chiolithe ; par M. Rammelsberg (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIV, p. 314).

Le nom de *chiolithe* a été donné par MM. Hermann et Auerbach à un minéral blanc qui se rencontre dans le granit près de Miask ; il a beaucoup d'analogie avec le kryolithe du Groënland que l'on représente par

$$Fl^3Al + 3FlNa.$$

Le chiolithe est aussi un fluorure double, mais les opinions varient sur les proportions des éléments constituants ; ainsi, tandis que M. Hermann le représente par :

$$2(Fl^3Al) + 3(FlNa),$$

M. Chodnew le formule par

$$Fl^3Al + 2(FlNa).$$

M. Rammelsberg met ces minéralogistes d'accord en donnant raison à l'un et à l'autre, et en démontrant qu'il existe deux chiolithes dont l'un a la composition trouvée par M. Hermann, et l'autre celle que lui attribue M. Chodnew.

Les propriétés extérieures de ces deux minéraux sont les mêmes, mais les densités sont différentes.

Le premier possède la densité de.....	2,842 à 2,898
Le second.....	3,003 à 3,077

154. — Sur le kéramohalite; par M. Jurasky (*Oesterreichische Blaetter für Lit.*, 1847, p. 434).

On trouve ce minéral à Rudein, près de Kœnigsberg, en Hongrie, où il est accompagné de sulfate de fer, et les circonstances de sa formation prouvent qu'il est d'origine moderne, provenant de la décomposition du feldspath et des minerais riches en pyrite qui abondent dans la localité.

Le kéramohalite forme des couches cristallines et des géodes en rognons de structure fibreuse. Les petits cristaux qui constituent ce minéral sont, d'après M. Haidinger, des tables à 6 pans dont deux angles sont d'environ 92°, et les quatre autres d'environ 134°.

Ce minéral jouit d'une saveur forte, douceâtre et astringente; il est très-soluble dans l'eau, et possède une réaction acide. Chauffé, il se gonfle, perd de l'eau, et forme une masse légère et poreuse, très-soluble dans l'eau chaude et insoluble dans l'eau froide.

Il est composé de :

Alumine.....	14,30
Protoxyde de fer.....	2,15
Acide sulfurique.....	36,75
Eau.....	44,60
Résidu insoluble.....	2,01

En retranchant l'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser le protoxyde de fer, on trouve, pour le reste, des nombres qui s'accordent avec la formule $3SO^3 + Al^2O^3, 18HO$, d'où il résulte que le kéramohalite est du sulfate neutre d'alumine renfermant du sulfate de fer.

155. — Sur le kreittonite, nouvelle variété de spinelle; par M. de Kobell (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIV, p. 99).

Cette variété de spinelle est noire; elle se trouve à Bodenmais,

associée à la pyrite magnétique et à la galène. Elle cristallise en octaèdres modifiés par le dodécaèdre rhomboïdal.

Par sa composition, ce minéral se rapproche beaucoup du gahnite, dont il ne diffère que par une certaine quantité de $Al^2O^3,ZnO + FeO,Fe^2O^3$.

Il agit légèrement sur l'aiguille aimantée.

Sa cassure est conchoïde; son éclat est vitreux. Il est opaque, noir verdâtre. D'après M. Breithaupt, sa densité est de 4,49.

Il est infusible au chalumeau.

100 parties de ce minéral renferment :

Alumine	44,66
Peroxyde de fer	16,63
Oxyde de zinc	24,00
Magnésie	3,05
Protoxyde de manganèse	1,30
Résidu non décomposé	10,00

M. Kobell considère le kreittonite comme un mélange.

156. — Sur le bagrationite, nouveau minéral; par M. Kokscharow (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIII, p. 182).

Ce minéral se trouve renfermé dans le diopside blanc; il a été trouvé dans la mine d'Achmatowsk.

Les cristaux de bagrationite sont noirs; ils appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique; ses faces prismatiques se coupent sous un angle de 109° 10′.

L'inclinaison des axes est de 65° 4′ 8″.

Le minéral est opaque et noir; sa poudre est brun foncé. Les faces latérales possèdent un éclat vitreux qui devient métallique vers les faces terminales. La cassure est inégale; sa dureté est de 6,5; sa densité de 4,115.

M. Kokscharow n'a pas fait l'analyse de ce minéral, il s'est borné à quelques expériences. Ainsi, il a constaté que le bagrationite est insoluble dans les acides nitrique et chlorhydrique; qu'il ne perd pas d'eau quand on le chauffe; qu'au chalumeau il se gonfle, bout et fond en une boule brillante qui agit sur l'aiguille aimantée; qu'avec le borax et dans la flamme oxydante, il forme une perle

transparente qui devient verte après le refroidissement. L'auteur pense que le bagrationite doit figurer à côté du gadolinite.

157. — Analyse de la pyrolusite de Krettaich ; par M. Riegel (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 454).

Cette variété de pyrolusite se présente en très-beaux cristaux formés de :

Protoxyde de manganèse	86
Oxygène	11,65
Oxyde de cuivre	traces.
Sesquioxyde de fer	0,40
Eau	1,40
Résidu	0,71

158. — Sur la composition de la pierre météorique de Juvénas, et sur les acides phosphorique et titanique qu'elle contient ; par M. Rammelsberg (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIII, p. 585).

Cette pierre, tombée à Juvénas (Ardèche), fut d'abord analysée par Vauquelin et Laugier. M. G. Rose, qui l'examina plus tard au point de vue minéralogique, fit voir qu'elle renferme de l'augite et de la pyrite magnétique. Depuis, M. Shepard a annoncé que cette même pierre renfermait de l'anorthite ; c'est ce que vient confirmer l'analyse de M. Rammelsberg.

En voici les résultats :

A désigne la partie décomposable par les acides ; elle s'élève à 36,77 pour 100.

B représente la partie non attaquable par ces agents ; elle est de 63,23 pour 100.

	A.	B.	Somme.
Silice	16,31	32,92	49,23
Alumine	12,40	0,15	12,55
Peroxyde de fer	1,21	»	1,21
Protoxyde de fer	»	20,33	20,33
Fer	0,16	»	0,16
Chaux	6,64	3,59	10,23
Magnésie	0,13	6,31	6,44
Soude	0,37	0,26	0,63

Potasse	0,12	»	0,12
Acide phosphorique	»	»	0,28
Acide titanique	»	»	0,10
Oxyde de chrome	»	»	0,24
Soufre	»	»	0,09

D'après cela, cette pierre consiste en anorthite (environ 36 pour 100), en augite (environ 60 pour 100), en fer chromé (1,5 pour 100), en pyrite magnétique ($\frac{1}{4}$ pour 100), et peut-être en traces d'apatite et de titanite.

159. — Sur le fer météorique de Braunau; par M. Fischer (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIII, p. 590).

M. Fischer revient sur le fer météorique de Braunau, dont il a déjà publié une analyse en commun avec M. Duflos (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 157).

Il a réussi à isoler les lamelles de sulfure de fer contenant du phosphore, etc.; il les a soumises à l'analyse et il les a trouvées composées de :

Fer	56,430
Nickel	25,015
Phosphore	11,722
Chrome	2,850
Carbone	1,156
Silice	0,985

Ces lamelles sont disséminées dans toute la masse météorique; elles sont la cause des figures de Widmannstaedt qu'on remarque à sa surface.

160. — Sur le fer météorique de Seelasgen; par M. Schneider. — **Même sujet;** par M. Duflos et par M. Rammelsberg (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIV, p. 57, 61 et 443).

Cette masse météorique a été trouvée dans une prairie aux environs de Schwiebus, elle pesait 109 kilogrammes. Sa surface est couverte de rouille, ce qui prouve que cette masse devait être tombée depuis très-longtemps. A l'intérieur, elle est tout à fait métallique.

Sa densité est de 7,7345; d'après M. Rammelsberg, de 7,63; 7,71 d'après M. Duflos.

L'analyse faite par M. Duflos porte presque exclusivement sur la partie soluble dans l'acide chlorhydrique, partie qui n'est qu'un alliage ; il est composé de :

	Duflos.		Rammelsberg.
Fer.....	90,00	Fer et manganèse...	92,327
Nickel.....	5,308	Nickel.....	6,228
Cobalt.....	0,434	Cobalt.....	0,667
Manganèse...	0,912	Cuivre et étain.....	0,049
Cuivre.....	0,104	Charbon.....	0,520
Silice.....	1,157	Silice.....	0,026
Résidu.....	0,834	Résidu.....	0,183

M. Rammelsberg s'est attaché à étudier le sulfure de fer que cette masse contient, ainsi que la partie insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Quand on examine cette dernière partie à la loupe, on y reconnaît du charbon pulvérulent, des lamelles de graphite, et enfin une poudre lourde, d'un blanc d'argent contenant des aiguilles.

Le sulfure de fer qui s'y trouve en noyaux cylindriques est, à tort, considéré pour de la pyrite magnétique. Sa densité est de 4,787. Il est composé de :

Soufre.....	28,155
Fer.....	65,816
Nickel et cobalt.....	1,371
Cobalt.....	1,371
Cuivre.....	0,566
Protoxyde de fer.....	0,874
Oxyde de chrome.....	1,858

Quant au résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique, deux analyses ont fourni les résultats suivants :

Soufre.....	»	0,26
Phosphore.....	6,13	7,93
Fer.....	59,23	61,13
Nickel.....	26,78	28,90
Cuivre.....	0,78	»
Étain.....	0,20	»

Tous ces faits rappellent ce qui précède et ce qui a été dit, dans l'*Annuaire* de 1848, p. 157, sur le fer météorique de Braunau.

161. — Sur la composition chimique de la pyrite magnétique; par M. G. Rose (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIV, p. 291).

A la suite d'une savante discussion dans laquelle il examine successivement les caractères physiques et chimiques des différentes pyrites magnétiques, ainsi que les analyses qui en ont été faites, M. G. Rose établit que ces variétés de pyrites doivent toutes être représentées par la formule $Fe^2S^3 + 5FeS$; cette formule comprend donc aussi la pyrite magnétique de Baréges que Berzelius représentait par

$$FeS + Fe^2S^3$$

et celle de Bodenmais, qui serait

$$9FeS + Fe^2S^3$$

d'après M. Schaffgotsch.

De plus, l'auteur réfute l'opinion de M. Breithaupt, adoptée par MM. Frankenheim, Kobell et Rammelsberg, d'après laquelle la pyrite magnétique serait du monosulfure FeS, parce qu'elle possède la forme cristalline de quelques autres monosulfures; il base sa réfutation sur ce que, traitée par l'acide chlorhydrique, la pyrite magnétique laisse un résidu de soufre qui ne peut pas y être contenu à l'état de mélange, car le sulfure de carbone ne l'enlève pas.

D'ailleurs, ce monosulfure de fer n'est pas magnétique et il possède une densité plus considérable que la pyrite magnétique.

162. — Sur l'arséniure de cobalt; par M. Sartorius (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 278).

Cet arséniure constitue de gros cristaux cubiques présentant les faces de l'octaèdre et du dodécaèdre.

Le cobalt et le nickel furent séparés d'après la nouvelle méthode de M. Liebig (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 128), avec cette différence que le cobalticyanure de potassium fut décomposé par l'acide sulfurique, le sulfate de cobalt fut précipité par la potasse et le cobalt fut dosé à l'état d'oxyde cobaltoso-cobaltique.

L'arsenic fut dosé à l'état de sulfide arsénieux qu'on obtint en

traitant par le sulfite acide de soude, le produit évaporé de la dissolution de l'arséniure dans l'eau régale; l'acide arsénique fut ainsi réduit en acide arsénieux, et après que l'excès d'acide sulfureux fut chassé par évaporation, on précipita par l'hydrogène sulfuré.

La composition en est fort simple; elle s'accorde très-bien avec la formule générale

$$As^2R.$$

En voici les résultats analytiques ramenés à 100 parties :

Soufre	0,94
Arsenic	73,53
Fer	2,24
Nickel	14,06
Cobalt	9,17
Cuivre	traces.

Dans la formule ci-dessus, on n'a pas tenu compte du soufre que l'on a retranché à l'état de sulfure de fer.

163. — Sur l'hydrate de nickel, nouveau minéral; par M. Sillimann (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIII, p. 154).

On trouve ce minéral en croûtes d'un vert émeraude, et parfois aussi en stalactites, à la surface du fer chromé du Texas, en Pensylvanie, dans le comté de Lancastre, où il était appelé oxyde de chrome vert. M. Sillimann s'est assuré que ce n'est autre chose que du bihydrate de nickel $2H^2O + NiO$, différent de l'hydrate artificiel par un atome d'eau. Il est souvent recouvert de carbonate de chaux et de carbonate de magnésie. A l'état pur il est transparent, d'une couleur émeraude, d'une cassure écailleuse; sa densité est de 3,052; sa dureté de 3,0 à 3,25; il est très-friable et fournit une poudre vert jaunâtre. A une température un peu au-dessus de 100° C., il perd son eau (38,50 pour 100) et noircit. Avec le borax, il fond en une perle transparente d'une couleur jaune foncé ou rougeâtre. Avec le borax et dans le feu de réduction, il devient gris et opaque et se réduit à l'état de nickel altérable à l'aimant.

164. — Analyse d'un minerai de nickel; par M. SCHNEIDER (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 317).

Ce minerai est remarquable par sa richesse en bismuth. 5,03 grammes ont donné à l'analyse :

Soufre	0,1099
Bismuth	0,664
Arsenic	1,778
Fer	0,049
Cobalt	0,164
Nickel	2,178
Cuivre	0,079

Le cobalt et le nickel ont été séparés par la méthode de M. H. Rose (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 129).

165. — Sur le medjidite et le liebigite; par M. LAWRENCE SMITH (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 253).

Ces deux minéraux sont à base d'oxyde d'urane et de chaux; ils sont nouveaux, et ont été trouvés près d'Andrinople sur de la pechblende renfermant des cristaux de pyrite de cuivre, et recouverte de cristaux de gypse et d'un peu d'oxyde de fer.

Le medjidite, qui doit son nom au sultan Abdul-Medjid, est du sulfate d'urane et de chaux, $SO^3,U^2O^3+SO^3,CaO+15HO$; il possède une couleur jaune d'ambre; il est transparent, d'une structure cristalline imparfaite, d'une cassure résineuse; sa surface se fonce, à la longue, par suite d'une perte d'eau. Sa dureté est de 2,5.

Chauffé légèrement, il perd de l'eau en devenant jaune citron; au rouge il devient noir. Au chalumeau et avec le borax il produit un verre jaune dans la flamme extérieure, et un verre vert dans la flamme intérieure. Insoluble dans l'eau, il se dissout seulement dans l'acide chlorhydrique.

Le liebigite, ainsi nommé en l'honneur de M. Liebig, est du carbonate d'urane et de chaux, que M. Smith représente par la formule

$$CO^2,U^2O^3 + CO^2,CaO + 20HO.$$

Il n'est pas cristallisé, mais se présente en verrues clivables sui-

vant une seule direction. Il est d'un beau vert-pomme, transparent et d'une cassure vitreuse. Sa dureté varie entre 2 et 2,5.

Chauffé légèrement, il perd de l'eau et devient d'un blanc verdâtre ; au rouge, il noircit sans se fondre pour devenir orange en se refroidissant. Avec le borax il se comporte comme le medjidite.

166. — Sur un minéral analogue à l'aurichalcite ; par M. Connell (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 454).

Ce minéral a été trouvé à Matlock ; il possède une structure lamelleuse et un éclat nacré. M. Connell le représente par

$$CO^2 + \left\{\begin{matrix} CuO \\ ZnO \end{matrix}\right\} + HO,$$

d'après une analyse dont voici les résultats :

Eau et acide carbonique	27,5
Oxyde de cuivre	32,5
Oxyde de zinc	42,5
Magnésie et chaux	traces.

M. Boettger attribue à l'aurichalcite la formule

$$CO^2 + 2\begin{pmatrix} CuO \\ ZnO \end{pmatrix} + 3\left\{\begin{matrix} CuO \\ ZnO \end{matrix}\right\} HO.$$

167. — Sur la condurrite ; par M. Blyth (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 362).

La condurrite a été découverte par M. Phillips dans les mines de Condurrow, dans le Cornouailles ; M. Faraday en a fait l'analyse. Depuis elle a été analysée de nouveau par M. Rammelsberg et par M. Kobell (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 165); ces chimistes ont été de l'avis de M. Faraday, à savoir que ce minéral n'était qu'un mélange.

La conclusion de M. Blyth est la même ; mais ses résultats analytiques diffèrent de ceux des deux chimistes allemands.

Voici, suivant M. Blyth, comment 100 parties de condurrite sont composées :

Cuivre	60,21
Arsenic	19,51

Fer	0,25
Soufre	2,33
Eau	2,41
Carbone	1,62
Hydrogène	0,44
Azote	0,06
Oxygène	13,17

Il y a cela de particulier, dans cette analyse, que l'oxygène est juste dans les proportions nécessaires pour oxyder l'arsenic, toute la matière organique et une partie du soufre.

168. — Sur l'aphtonite, nouveau minéral argentifère; par M. Svanberg (*Rapport annuel sur les progrès de la Chimie,* 1848, p. 139).

Le nom d'*aphtonite* (ἄφθονος) doit rappeler la richesse de ce minéral en argent; en effet, 50 kilogrammes ont produit près de 1 500 grammes d'argent pur.

L'aphtonite a été trouvé dans le Wermland, dans la commune de Wermskog. Il a beaucoup d'analogie avec le cuivre gris; il est d'un gris d'acier, et n'offre pas de traces de cristallisation; sa densité est de 4,87; sa dureté se rapproche de celle du spath calcaire. Il est cassant et fusible au chalumeau.

100 grammes d'aphtonite sont formés de :

Cuivre	32,91
Zinc	6,40
Argent	3,09
Fer	1,31
Cobalt	0,49
Plomb	0,04
Antimoine	24,77
Soufre	30,04
Gangue	1,29
Arsenic	traces.

169. — Analyse d'un amalgame d'or natif; par M. Schneider (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 317).

D'un minerai de platine de la Colombie on a extrait des grains

blancs de la grosseur d'un pois. Ces grains étaient assez arrondis et pouvaient facilement être écrasés.

M. Schneider les a trouvés formés de

Or	38,39
Mercure	57,40
Argent	5,00

En considérant l'argent comme substituant l'or isomorphiquement on arriverait à la formule

$$12Hg + 5(Au, Ag).$$

170. — Sur des minerais d'or et de platine; par M. Shepard (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIV, p. 320).

M. Shepard a extrait d'un minerai d'or du comté de Rutherford, dans la Caroline septentrionale, des grains de platine pur du poids de 2,54 grammes et d'une densité de 18.

D'après le même minéralogiste, on y rencontre également un alliage d'or et de bismuth possédant l'aspect du palladium; il jouit d'une texture fibreuse, il est un peu malléable; sa densité est de 12,5 à 12,9.

171. — Composition de l'or de la Californie, par M. Henry (*Philosophical Magazine*, t. XXXIV, p. 205).

M. Henry a examiné deux échantillons de minerai d'or provenant de la Californie; il les a trouvés plus riches que presque tous les minerais de ce genre analysés jusqu'ici, et parmi ces derniers nous devons mentionner surtout ceux auxquels M. Boussingault attribue une composition atomique $AgAu^2$ et $AgAu^{12}$, minerais trouvés dans la Colombie.

Voici les résultats obtenus par M. Henry :

Densité	15,63	15,96
	I.	II.
Or	86,57	88,75
Argent	12,33	8,88
Cuivre	0,29	0,85
Fer	0,54	traces.
Silice	0,0	1,40

N° I se composait de petits grains aplatis.

N° II se présentait en masse plus grande d'un poids de 1,5 gr.; sa surface était irrégulière, et il était imprégné d'une substance siliceuse.

172. — Sur un hydrosilicate d'alumine; par M. Damour (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIV, p. 87). — **Sur la forme cristalline du malakon;** par M. Descloizeaux (*Ibid.*, p. 94).

Ce silicate est originaire des pegmatites de la carrière de la Villatte, près Chanteloube (Haute-Vienne), où on le rencontre en plaques brun canelle, engagées entre des lames cristallines d'un minerai tantalifère dont M. Damour a déjà parlé dans une autre occasion (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 149).

L'épaisseur de ces plaques ne dépasse guère 3 à 4 millimètres; on remarque à leurs surfaces quelques parties cristallines dont les angles et les arêtes sont presques toujours émoussés.

Ces cristaux ont été examinés par M. Descloizeaux, qui les fait dériver d'un prisme droit à base carrée, dans lequel le rapport entre un côté de la base et la hauteur serait celui des nombres 1,000 : 871; c'est une des formes habituelles du zircon, et par conséquent les caractères cristallographiques sont d'accord avec la composition et les propriétés chimiques établies par M. Damour et d'après lesquelles il est évident, que le silicate de Chanteloube est identique au malakon découvert à Hitteroë, en Norwége, par M. Scheerer (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 194).

Voici, en regard, les résultats analytiques obtenus par M. Damour et par M. Scheerer.

Minéral de Chanteloube. (Damour.)		Minéral d'Hitteroë. (Scheerer.)	
Silice	0,3087	Silice	0,3131
Zircone	0,6117	Zircone	0,6340
Eau	0,0309	Eau	0,0303
Oxyde de fer	0,0367	Oxyde de fer	0,0041
Yttria	0,0000	Yttria	0,0034
Chaux	0,0008	Chaux	0,0039
Oxyde de manganèse	0,0014	Magnésie	0,0011

M. Scheerer attribue à ce minéral la formule

$$SiO^3, a\,(Zr^2O^3),$$

pour le différencier du zircone, dont la formule est

$$SiO^3, b(Zr^2O^3),$$

et il fonde cette distinction sur quelques propriétés que possède le premier et que ne possède pas le second; ce qui fait croire à M. Scheerer que dans le malakon, la zircone se trouve dans un état différent de celui sous lequel elle est contenue dans le zircon. Mais M. Scheerer considère l'eau comme accidentelle, tandis que M. Damour croit qu'elle fait partie de la constitution du composé; en conséquence, ce dernier propose pour le malakon la formule

$$2(SiO^3, Zr^2O^3) + HO.$$

173. — Analyse d'un schiste à base de magnésie de Villa-Rota; par M. A. Delesse (*Bibliothèque universelle de Genève*, mai 1848).

Le schiste qui a été examiné provenait de Villa-Rota, sur le Pô; il présente un grand nombre de feuillets très-minces parallèles l'un à l'autre et contournés en zigzag; entre ces feuillets on observe parfois des veines microscopiques de fer oxydulé, et dans quelques petites cavités de forme irrégulière, il y a des cristaux de dolomie.

Ce schiste a une couleur verte un peu grisâtre, avec reflets nacrés, surtout suivant les surfaces de séparation des feuillets. En lames minces il est translucide.

Il se laisse facilement couper au couteau et porphyriser. Il est onctueux au toucher, comme cela a lieu pour tous les hydrosilicates riches en magnésie. Sa densité est de 2,644.

Par la calcination il devient gris brunâtre et il conserve ses reflets nacrés.

Au chalumeau il fond très-difficilement et seulement lorsqu'il est en aiguilles minces; il donne alors un verre blanc grisâtre.

Dans le sel de phosphore il laisse un petit squelette de silice. Avec le nitrate de cobalt on a une coloration lilas.

Il s'attaque assez facilement par les acides, et la silice se sépare à l'état grenu.

Sa composition est la suivante :

Silice	41,34
Alumine	3,22

Oxyde de chrome	traces.
Protoxyde de fer	5,54
Protoxyde de manganèse	traces.
Magnésie	37,61
Eau	12,06

D'après les propriétés physiques, on pourrait lui donner le nom de *schiste* talqueux, mais les résultats analytiques s'y opposent. En leur appliquant les principes de l'isomorphisme polymère, M. Delesse formule ce schiste par

$$(SiO^3)(rO)^3,$$

et le considère, par conséquent, comme une *serpentine schisteuse.*

174. — Oligoclase à base de chaux ; par M. Svanberg (*Rapport annuel sur les progrès de la Chimie,* 1848, p. 148).

Ce minéral, appelé aussi *hafnefjordite,* a été reconnu par M. Svanberg comme constituant un des éléments d'un pétrosilex qui se rencontre dans les environs de Sala.

Sa densité est de 2,69.

Il est formé de :

Silice	59,66
Alumine	23,27
Sesquioxyde de fer	1,18
Chaux	5,17
Magnésie	0,36
Potasse	1,74
Soude	5,60
Perte	1,01
Substance non décomposée	0,81

d'où il déduit la formule

$$3(2SiO^3 + Al^2O^3) + SiO^3(CaO,NaO).$$

175. — Sur la terre verte de Vérone ; par M. A. Delesse (*Bibliothèque universelle de Genève,* mai 1848).

Sous le nom de *terres vertes,* on désigne, dans les traités de minéralogie, un minéral amorphe de composition analogue qu'on peut

considérer comme un hydrosilicate à base de fer et d'alcali contenant de l'alumine et de la magnésie. On les classe ordinairement dans le genre *chlorite*. Cependant elles se distinguent des chlorites et des ripidolites par la présence des alcalis, par leur faible teneur en magnésie et en alumine, ainsi que par l'abondance de la silice qu'elles renferment.

La terre verte de Vérone, que M. Delesse a examinée, est celle qu'on désigne aussi sous le nom de *talc zographique*, d'après Haüy, ou de *baldogée* d'après Saussure : c'est la *grunerde* des minéralogistes allemands.

Cette terre remplit les amygdaloïdes d'euphotides à Bentonico, au nord du Montebaldo, près de Vérone, et elle est employée comme matière colorante dans la peinture.

Elle a une très-belle couleur d'un vert céladon, qui devient plus pâle quand elle est porphyrisée; elle est alors vert-pomme. Quand on l'examine à la loupe, on reconnaît qu'elle est formée de petits grains de forme irrégulière qui sont engagés l'un dans l'autre. Elle résiste à la cassure, mais elle se coupe au couteau; elle est très-onctueuse au toucher, et mise dans l'eau elle donne l'odeur qui est particulière aux argiles, avec lesquelles elle a, du reste, quelque ressemblance. Sa densité est de 2,907.

Chauffée, elle devient noire et magnétique dans la partie qui n'est pas exposée à l'action de l'air, et brun rouge à la surface. Au chalumeau, elle fond assez facilement en donnant un verre noir un peu bulleux.

Contrairement aux assertions de Klaproth, qui croit que cette terre verte ne s'attaque pas par l'acide chlorhydrique, M. Delesse a observé qu'on peut la décomposer entièrement; il suffit pour cela de la porphyriser, et de maintenir à peu près pendant douze heures l'acide à la température de l'ébullition. Quand elle a été calcinée, elle résiste beaucoup mieux à l'action de l'acide chlorhydrique.

M. Delesse a recherché si la belle couleur verte de cette terre ne tenait pas à la présence d'un peu de chrome, mais il n'en a pas trouvé; il y a constaté la présence du protoxyde de fer.

Deux analyses de cette terre verte ont fourni, sur 100 parties, une moyenne :

Silice	51,25
Alumine	7,25

Protoxyde de fer	20,72
Magnésie	6,16
Potasse	6,21
Soude	1,92
Eau	6,49
Protoxyde de manganèse	traces.

176. — Analyse de la chabasite; par M. Engelhardt (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 370).

Le basalte, que l'on rencontre en grande abondance à Annerod, près de Giessen, est très-poreux à sa base; les pores sont tapissés de plusieurs minéraux, et notamment d'harmotome, de spath calcaire, de chabasite et de forgasite, qui vient d'être examiné par M. Genth. Le chabasite s'y trouve en très-petits cristaux.

A la partie supérieure du basalte cependant on rencontre, au milieu de la roche effleurie, des rhomboèdres hémitropiques de chabasite.

En représentant l'acide silicique par SiO^2, M. Engelhardt développe, pour ce minéral, la formule générale

$$(3SiO^2,M^2O^3 + SiO^2,MO) + 5aq.$$

qu'il déduit de l'analyse suivante :

Silice	48,312
Alumine	19,469
Sesquioxyde de fer	0,140
Chaux	11,005
Magnésie	0,256
Potasse	1,170
Eau	19,648

Au rouge sombre, ce minéral perd 13,604 pour 100 d'eau.

177. — Sur la diorite orbiculaire de Corse; par M. Delesse (*L'Institut*, n° 773, p. 325).

Le nom de diorite orbiculaire a été donné à une roche originaire de Tallane, d'Otta et de différentes localités des environs d'Ajaccio. Cette roche est essentiellement formée de feldspath et de hornblende; ces deux minéraux y sont disposés suivant des couches

alternantes et concentriques, et ils se sont développés dans une pâte de diorite à grain moyen.

Le feldspath de cette diorite est translucide, et a une couleur blanche légèrement grisâtre ou bleuâtre. Son éclat est à la fois gras et nacré; sa densité est de 2,737; sa forme cristalline est celle du feldspath du dernier système.

Ce minéral résiste bien à l'action atmosphérique et à la kaolinisation; l'acide chlorhydrique le décompose complétement, et en sépare la silice.

M. Delesse considère ce feldspath comme une variété de vosgite ayant pour formule générale

$$SiO^3 + 3RO + 3(SiO^3, RO).$$

L'analyse lui a donné, pour 100 parties, les résultats suivants :

Silice	48,62
Alumine	34,66
Protoxyde de fer	0,66
Chaux	12,02
Magnésie	0,33
Soude	2,55
Potasse	1,06
Eau	0,49

La hornblende de cette diorite orbiculaire est d'un vert foncé. Sa densité est de 3,080. Au chalumeau elle est moins fusible que le feldspath.

Sa composition est peu différente de celle de la hornblende, qui se trouve dans la siénite de l'Alsace.

178. — Sur l'harmotome à base de chaux; par M. Connell (*Leonhardt's Jahrbuch für Mineralogie,* 1846, p. 79).

Ce sont des cristaux transparents d'une densité de 2,17.

Ils renferment de la soude; cette base n'a pas encore été rencontrée jusqu'ici dans l'harmotome.

Le minéral examiné par M. Connell renferme :

Silice	47,35
Alumine	21,80

Chaux	4,85
Potasse	5,55
Soude	3,70
Eau	16,96

d'où il déduit la formule

$$2SiO^3 + (KO, NaO, CaO) + 6(2SiO^3, Al^2O^3) + 9\,aq.$$

179. — Sur un nouveau minéral; par M. Pipping (*Rapport annuel sur les progrès de la chimie*, 1848, p. 150).

Ce minéral a été trouvé par M. Moberg dans un filon de gneiss granitique, près du Brunnenpark, aux environs d'Helsingfors. Il est vert grisâtre, et ressemble beaucoup au salite de Sala; il se présente parfois en masses de près d'un pied de diamètre. Il n'est pas cristallisé, mais il offre trois clivages distincts. Il est opaque, fournit une poudre blanche et possède une densité de 3,166; sa cassure est lamelleuse; sa dureté est celle du feldspath. Au chalumeau il se montre moins fusible que l'augite.

Avec le borax, il fournit les réactions du fer; avec la soude, il donne une scorie verdâtre.

Il est composé de

Silice	57,20
Chaux	21,20
Magnésie	9,45
Protoxyde de fer	11,75
» de manganèse	1,15
Alumine	0,20

d'où la formule :

$$3(SiO^3, CaO) + 3(MgO, FeO)SiO^3,$$

qui est celle du pyroxène.

180. — Sur une nouvelle zéolithe; par M. Beck (*Leonhardt's Jahrbuch für Mineralogie*, 1846, p. 77).

Cette zéolithe se rencontre dans la chaîne de Hill (New-Jersey). Ce sont des aiguilles blanches, transparentes, enchevêtrées. Leur

densité est de 2,836; leur dureté, 3. Elles sont fusibles au chalumeau en formant un émail; solubles dans l'acide chlorhydrique en produisant une gelée.

Ce minéral est formé de :

Silice	54,60
Chaux	33,65
Magnésie	6,80
Sesquioxyde de fer / Alumine	0,50
Eau	0,50

181. — Sur une variété d'asbeste de Zoeblitz; par M. Schmidt (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 14). — **Sur le chrysothil des Vosges;** par M. Delesse (*Annales de la Société d'émulation des Vosges*, t. VI, 2e cahier, 1847).

L'asbeste de Zoeblitz est verte; elle se présente en masses fibreuses que le couteau entame sans peine; frottées sous les doigts elles se réduisent en fibres fines qui ne se laissent pulvériser que difficilement. La densité est de 2,60 à 2,65. L'analyse de ce minéral s'accorde avec celle que M. Kobell a faite du baltimorite, avec cette différence que la magnésie est en partie remplacée par la soude et l'oxyde ferreux. La formule générale est

$$2SiO^2 + 3RO + 2HO.$$

Le minéral analysé est donc du chrysothil.

Cette formule est la même que celle que M. Delesse déduit des analyses qu'il a faites avec un minéral qui se trouve dans la serpentine des Vosges, qu'on désigne, dans la localité, sous le nom d'*asbeste*, et que M. Delesse rapporte au chrysothil de M. Kobell. Densité, 2,219.

Au reste, voici les résultats analytiques de M. Schmidt :

	Schmidt.	Delesse.
Silice	43,70	41,58
Alumine	2,76	0,42
Protoxyde de fer	10,03	1,69
Magnésie	29,96	42,61
Soude	1,98	»
Eau	12,27	13,70

On sait que, par sa composition, le chrysothil est identique avec le pikrolithe de Stromeyer, et avec plusieurs serpentines analysées par M. Lychnell. Mais la densité du premier est inférieure à celle de la serpentine, ce qui tend à faire admettre que le chrysothil est une variété dimorphe de la serpentine.

182. — Sur la composition de l'hisingérite, par M. Rammelsberg (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXV, p. 398).

L'hisingérite a déjà été analysée par plusieurs chimistes, mais aucun d'eux n'a déterminé les proportions relatives du protoxyde de fer et du deutoxyde de fer qu'elle contient; de là, sans doute, les divergences dans les formules.

Ce minéral se rencontre dans deux gisements principaux : à Riddarhyttan, dans le Wetsmanland et dans la mine de Gillinge, dans le Soedermanland; M. Rammelsberg a analysé ce minéral des deux provenances.

L'hisingérite de Riddarhyttan était recouverte d'ochre et pénétrée de pyrite. Au chalumeau elle fond et se transforme dans une masse magnétique noire.

L'échantillon de la mine de Gillinge ressemblait assez au précédent, cependant il n'était pas pénétré de pyrite. Aussi est-il infusible au chalumeau, quoique sa surface se recouvre de bulles.

Voici, en centièmes, les résultats de ces deux variétés de minéraux :

	de Riddarhyttan.	de Gillinge.
Acide silicique	33,07	32,18
Sesquioxyde de fer	34,78	30,10
Protoxyde de fer	17,59	8,63
Chaux	2,56	5,50
Magnésie	0,46	4,22
Eau	11,54	19,37

M. Rammelsberg exprime ces résultats par la formule

$$(SiO^3,3FeO) + 2(SiO^3,Fe^2O^3) + 6HO$$

pour le minéral de Riddarhyttan, et par

$$(SiO^3,3FeO) + 2(SiO^3,Fe^2O^3) + 9HO$$

pour celui de la mine de Gillinge.

Il existe encore une variété d'hisingérite qu'on trouve à Bodenmais et que M. Kobell appelle *thraulit;* ce chimiste y a trouvé 5,7 pour 100 de protoxyde de fer, nombre que M. Rammelsberg croit inexact.

183 *bis.* — **Analyse du Wolkhonskoït d'Okhansk,** par M. Ilimoff (*Annales du corps des minéralogistes de Russie*, 1845, p. 356).

Ce minéral renferme :

Silice	30,06
Oxyde de chrome	31,24
Sesquioxyde de fer	9,39
Alumine	3,09
Chaux	1,90
Magnésie	6,50
Oxyde de plomb	0,16
Eau	12,40

184. — **Sur l'agalmatolithe;** par M. Schneider (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 316).

Le nom d'*agalmatolithe* désigne communément plusieurs minéraux qui servent, en Chine, à sculpter de petites statuettes; ce sont en général des silicates soit d'alumine, soit de magnésie; ces derniers renferment souvent de la potasse.

L'échantillon analysé par M. Schneider vient de Chine. Sa densité est de 2,763.

1,016 grammes ont donné à l'analyse

Silice	0,643
Protoxyde de fer	0,023
Alumine	0,005
Protoxyde de manganèse	0,002
Magnésie	0,324
Eau	0,007

Ces nombres correspondent à la formule

$$5SiO^3 + 6MgO,$$

en négligeant l'eau.

M. Wackenroder, qui a également publié une analyse de ce silicate, lui attribue la formule

$$5(MgO,SiO^3) + (MgO,HO),$$

qui s'accorde assez avec la précédente.

185. — Examen comparatif des principales eaux minérales salines d'Allemagne et de France, sous le rapport chimique et thérapeutique; par MM. Figuier et Mialhe (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XIII, p. 401).

MM. Mialhe et Figuier ont entrepris un examen comparatif de plusieurs eaux minérales salines recueillies en Allemagne, et ils ont rapproché les résultats analytiques de ceux qu'ils ont obtenus avec plusieurs eaux minérales françaises; le tableau suivant contient les résultats de ce travail :

NOMS DES EAUX MINÉRALES.	Quantité de sel contenue dans un litre d'eau.	Chlorure de sodium.	Chlorure de magnésium.	Sulfate de chaux.	Carbonate de chaux.	Carbonate de magnésie.	Bromure de sodium.	Bromure de magnésium.	Chlorure de potassium.	Carbonate de fer.	Silicate de soude.	Sulfate de potasse.
Eau de la mer.....	32,657	25,704	2,905	1,210	0,132	traces.	0,103	0,030	0,00	0,00	0,017	0,094
» de Nauheim.....	31,434	27,333	2,653	0,047	1,280	0,00	0,00	0,100	0,00	0,016	0,005	0,00
» »	29,783	23,046	3,760	0,627	1,095	0,00	0,00	0,090	0,00	0,121	0,039	0,00
» Hombourg (source de l'Empereur)	18,523	16,021	1,302	0,018	1,027	traces.	0,00	0,00	0,027	0,097	0,031	0,00
» de Soden (A).....	15,691	14,327	0,311	0,094	0,540	0,108	0,00	0,00	0,207	0,043	0,061	0,00
» de Hombourg (source Élisabeth).	13,300	10,649	1,187	0,027	0,940	0,360	0,00	0,00	0,030	0,043	0,064	0,00
» de Soden (B).....	12,671	10,898	0,284	0,082	0,979	0,098	0,00	0,00	0,229	0,037	0,064	0,00
» de Balaruc.....	9,080	6,802	1,074	0,803	0,270	0,030	0,003	0,032	0,00	traces.	0,013	0,053
» de Wisbade (source de l'Aigle)...	8,225	7,316	0,254	0,098	0,450	traces.	0,00	0,008	0,043	0,015	0,041	0,00
» » (source de Kochbrunnen)	8,100	7,332	0,246	0,085	0,18	0,008	0,00	0,019	0,038	0,009	0,183	0,00
» de Bourbonne (source de la place)	7,546	5,783	0,392	0,899	0,108	0,00	0,065	0,00	0,00	0,00	0,120	0,149
» » (source de l'établissement).	7,481	5,771	0,381	0,879	0,098	0,00	0,064	0,00	0,00	0,00	0,120	0,129
» Wisbaden (s. de l'hôtel de Cologne)	7,484	6,791	0,280	0,136	0,150	traces.	0,00	0,000	0,010	0,00	traces.	0,00
» de Niederbronn (Bas-Rhin)..	4,784	3,070	0,288	0,090	0,120	traces.	0,040	0,260	0,260	0,091	traces.	0,00

On y trouve également la composition de l'eau de mer, que les auteurs ont déterminée de nouveau, frappés qu'ils étaient de l'analogie que les eaux minérales analysées présentaient avec cette eau qui a été prise au Havre, à quelques lieues de la côte.

On reconnaît dans le tableau ci-dessus que les eaux de Manheim, de Bade, de Wisbade, de Hambourg et les eaux minérales françaises de Niederbronn (Bas-Rhin), de Bourbonne et de Balaruc, renferment toutes les mêmes principes minéralisateurs, et ne varient entre elles que par les proportions de ces principes; les eaux de Bade, de Kreutznach et de Kissingen, analysées par M. Liebig, M. Vogel ou M. Kastner, entrent dans la même catégorie. La seule différence que l'on puisse saisir entre toutes ces eaux se trouve dans les proportions de sulfate de chaux et de carbonate de fer. Les eaux d'Allemagne sont un peu plus ferrugineuses que les eaux françaises. Ces dernières sont un peu plus gypseuses que les eaux d'Allemagne.

D'après tout cela les auteurs pensent que si l'on composait des mélanges convenables d'eau de mer avec de l'eau douce, ou bien avec certaines de nos eaux salines francaises, on pourrait arriver à composer des bains qui reproduiraient, d'une manière à peu près intégrale, les bains de certaines eaux d'Allemagne.

186.— Analyse d'eaux minérales de la vallée de l'Isère, et rôle physiologique de ces eaux; par M. Grange (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXIV, p. 464).

Ce travail doit servir d'introduction à une œuvre de longue haleine que M. Grange a entreprise dans le but d'étudier les conditions météorologiques et physiologiques dans lesquelles se trouvent placées les principales vallées des Alpes dauphinoises.

L'auteur a commencé par l'analyse des eaux de ces vallées; il en résulte un premier fait, c'est la différence considérable que présentent les eaux sous le rapport de la nature des sels qu'elles tiennent en dissolution, sur divers terrains et à diverses hauteurs.

Toutes ces eaux proviennent des terrains talqueux, anthracifères et crétacés de la vallée de l'Isère. Cette vallée est creusée entre deux chaînes de montagnes parallèles courant du sud-ouest au nord-ouest de 26 degrés. Sur la rive gauche de la ville s'élève la chaîne du pic de Belledonne, dont la roche, de composition très-variée, a toujours pour bases des silicates de soude, de potasse, de chaux et

de magnésie. Des sommités de cette chaîne, couverte de neiges perpétuelles, descendent des torrents considérables qui alimentent un grand nombre de villages.

La chaîne calcaire de la rive droite est beaucoup moins élevée que celle à axe protogynique de la rive gauche. L'Isère coule entre ces deux chaînes.

Dans les tableaux que nous donnons plus bas, on verra que la quantité des sels va en augmentant du sommet des montagnes vers la plaine ; que sur les terrains talqueux et anthracifères, les chlorures de sodium, de magnésium ; les sulfates de soude, de chaux, de magnésie et de potasse, diminuent relativement à la masse totale des sels, lorsqu'on s'éloigne des sommets, et forment, à peu près, de 25 à 30 pour 100 des sels dissous ; les sulfates, de 24 à 31 pour 100 ; les carbonates, de 36 à 47 pour 100 ; que sur les terrains anthracifères, les sulfates de soude, de chaux et de magnésie sont en quantités absolues plus fortes que sur les terrains talqueux et représentent environ 18 à 37 pour 100. Cette proportion de sulfates s'explique par la nature des terrains composés de grès et de schistes argilo-calcaires fort riches en pyrites, en gypse et en dolomies ; les chlorures ne forment plus ici que 10 à 16 pour 100. Enfin il résulte de ces tableaux que, sur le terrain crétacé, les chlorures et les sulfates diminuent d'une manière notable, au profit du carbonate de chaux et du carbonate de magnésie, dans les eaux qui coulent sur les calcaires dolomitiques.

De plus, M. Grange a constaté la présence de 10 à 25 pour 100 de la totalité des sels dans toutes les eaux des villages et des vallées où le goître et le crétinisme sont endémiques ; cette observation l'a conduit à reconnaître qu'il existe des roches magnésiennes dans toutes les contrées où l'on signale des goîtres ou des crétins. Il prouve que ces maladies ne peuvent être attribuées à la présence des matières organiques, car les eaux du Glézin, qui alimentent précisément ces villages, en renferment extrêmement peu ; et d'ailleurs on sait combien l'eau de Seine est riche en substances organiques sans que les riverains soient atteints de goître ou de crétinisme. Il en est encore de même du sulfate de chaux.

La nature géologique du Valais, de la Maurienne, du Piémont, de la Savoie, d'une partie des hautes Alpes est presque identique à celle de la chaîne du pic de Belledonne. C'est suivant la direction dans laquelle on rencontre des masses de gypse et de dolomies que

les villages sont le plus gravement atteints. M. Grange cite une foule de localités qui se trouvent dans ce cas.

L'auteur indique un moyen d'enlever cet excès de magnésie aux eaux destinées à la consommation. Il propose de creuser, à une certaine distance des villages, des réservoirs dans lesquels on mettrait une grande masse de débris de marbre ou de calcaire réduit en poussière, et sur laquelle on répandrait, de temps en temps, une petite quantité de chaux qui précipiterait la magnésie. En filtrant ces eaux à travers du sable et du gravier, on aurait des eaux saturées de bicarbonate de chaux, et qui pourraient contenir encore un petit excès d'eau de chaux, mais qui serait bientôt précipité par l'acide carbonique de l'air et des habitations.

Tableau n° I. — *Analyse des eaux courantes du terrain talqueux* (gneiss et schistes talqueux) *du département de l'Isère* (vallée de l'Isère).

[Ces analyses ont été faites sur 20 litres, et les nombres du tableau donnent la composition des eaux pour 1000 grammes.]

SUBSTANCES.	LOCALITÉS OÙ LES EAUX ONT ÉTÉ RECUEILLIES.									
	GLACIER DU GLÉZIN, température, 0°,½; hauteur au-dessus de la mer, 2259 mètres.		RUISSEAU DU GLÉZIN, (aux Haberts), température, 5°; hauteur, env. 1800 mèt.		RUISSEAU DU GLÉZIN (à Pinsot), température, 6°,5; hauteur, 678 mètres.		RUISSEAU DU VEITON (au Pont), température, 6°,7; hauteur, 600 mètres.		RUISSEAU LE BRÉDA (à Allevard), température, 10°; hauteur, 560 metres.	
	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Chlorure de magnésium	0,0043	0,0080	0,0092	0,0137	0,0118	0,0177	0,0067	0,0100	0,0118	0,0177
» de sodium	0,0037		0,0045		0,0059		0,0033		0,0059	
Sulfate de soude et de potasse	0,0035	0,0053	0,0104	0,0135	0,0134	0,0168	0,0077	0,0098	0,0134	0,0199
» de chaux	0,0018		0,0031		0,0034		0,0021		0,0040	
» de magnésie	»		»		»		traces.		0,0025	
Carbonate de chaux	0,0047	0,0048	0,0263	0,0275	0,0260	0,0318	0,0159	0,0168	0,0283	0,0343
» de magnésie	0,0001		0,0012		0,0039		0,0009		0,0040	
» de fer	»		»		0,0019		»		0,0020	
Silice et alumine	0,0020		0,0038		0,0090		0,0045		0,0070	
Total	0,0201		0,0585		0,0753		0,0411		0,0791	
Sur 100 grammes de sel, on a :										
Chlorures		44,2		30,8		27,0		30,0		25,5
Sulfates		29,2		29,6		27,0		24,0		27,3
Carbonates		26,6		39,6		46,0		46,0		47,2
Total		100,0		100,0		100,0		100,0		100,0
Sels de magnésie	24,4		19,0		23,5		21,0		23,0	
La potasse est en quantité toujours très-petite.										

Tableau n° II. — *Analyse des eaux courantes du terrain anthracifère du département de l'Isère* (vallée de l'Isère).

[Ces analyses ont été faites sur 20 litres environ, et les résultats sont rapportés à 1000 grammes.]

SUBSTANCES.	LOCALITÉS OÙ LES EAUX ONT ÉTÉ RECUEILLIES.									
	RUISSEAU DE GONCELIN, température, 10°,3; hauteur au-dessus de la mer, 281 mètres.		RUISSEAU DE TENCIN, température, 11°, hauteur, 26 mètres environ.		FONTAINE DE TENCIN, température, 10°; hauteur, 260 mètres environ.		Ruisseau DE VAULNAVEYS-LE-BAS (ancienne source), température, 11°; hauteur, 350 mètres.		RUISSEAU DE GIÈRES, température, 12°.	
	gr	gr	gr		gr	gr	gr	gr	gr	gr
Chlorure de magnésium	0,0166	0,0203	0,0124	0,0174	0,0116	0,022	0,0170	0,026	0,02	0,021
» de sodium	0,0018		0,0050		0,0104		0,009		0,001	
Sulfate de soude et de potasse	0,0325	0,0383	0,0423	0,0622	0,0344	0,0479	0,0505	0,0546	0,004	0,044
» de potasse	0,0058		0,0174		0,0135		0,0041		0,04	
» de magnésie	»		0,0020		traces.		traces.		»	
Carbonate de chaux	0,1155	0,1475	0,0809	0,0855	0,1050	0,1145	0,1150	0,126	0,14	0,16
» de magnésie	0,0320		0,0046		0,0095		0,011		0,02	
» de fer	»		»		»		»		traces.	
Silice et alumine	0,0022		0,0024		0,003		0.003		0,006	
Total	0,2073		0,1675		0,1874		0,1896		0,231	
Sur 100 grammes de sel, on a :										
Chlorures		9,85		10,5		11,7		12,5		16,8
Sulfates		18,60		37,6		25,6		26,5		35,2
Carbonates		71,55		51,9		62.7		61,0		48.0
Total		100,00		100,0		100,0		100,0		100,0
Sels de magnésie	23		10,6		11,6		14,6		17,0	

Tableau n° III. — *Analyse des eaux du terrain crétacé et nécomien du département de l'Isère* (vallée de l'Isère).

[Ces analyses ont été faites sur 20 litres environ, et les résultats sont rapportés à 1 litre.]

SUBSTANCES.	LOCALITÉS OÙ LES EAUX ONT ÉTÉ RECUEILLIES.								
	EAU DE LA TRONCHE température, 11°, hauteur au-dessus de la mer, 316 mètres.		EAUX DU CHATEAU D'EAU (sources prises dans la vallée de Grenoble), température, 11°; hauteur, 214 mètres.		SASSENAGE (le Furon), température, 10°,5; hauteur, 226 mètres.		VOREPPE (la Roise), hauteur, 202 mètres.		GRANDE CHARTREUSE (source et ruisseau de Saint-Bruno), temperature, 9°; hauteur, 1181 met.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Chlorure de magnésium	0,0065	0,0 09	0.005	0,009	0,003	0,0049	0,015	0,0151	0,0003
» de sodium	0,0026		0,004		0,0019		0,0001		*résinate* de chaux 0,1910
Sulfate de soude et de potasse	0,0147	0,0257	0,006	0,0072	0,0027	0,0093	0,011	0,119	0,005
» de chaux	traces.		traces.		0,0055		traces.		
» de magnésie	0,011		0,0012		0,0011		0,0009		
Carbonate de chaux	0.180	0,0803	0,096	0,099	0,080	0,1000	0,171	0,176	
» de magnésie	0,0003		0,003		0,020		9,005		
» de fer	»		»		»				
Silice et alumine	0,0016		0,0012		0,010		0,0023		0,0038
Total	0,2167		0,1164		0,1242		0,2053		0,1391
Sur 100 grammes de sel, on a :									
Chlorures		4,4		7,9		4,1		8,4	
Sulfates		12,5		6,2		»		5,8	
Carbonates		83,1		85,9		88,0		85,8	
Total		100,0		100,0		100,0		100,0	
Sels de magnésie	8,2		8,0		22,2		9,7		

Analyse des eaux de l'Isère.

Ces eaux ont été recueillies près du pont de fer ; température, 10° ; pression atmosphérique, 0m,731.

25 kilogrammes ont donné pour 1 litre

	litre.	
Acide carbonique libre.....	0,011	
Air atmosphérique.....	0,003	
Chlorure de magnésium.....	0,0007	0,0142
» de sodium.....	0,0036	
Sulfate de magnésie.....	0,0302	0,06
» de chaux.....	0,0208	
» de soude et de potasse...	0,0090	
Carbonate de chaux.....	0,1037	0,1062
» de magnésie.....	0,0025	
» de fer.....	traces.	
Alumine.....	0,0035	
Silice.....	0,0037	
Total.....	0,1876	

Sur 100 grammes on a

Chlorures.....	7
Sulfates.....	37
Carbonates.....	56

Sels de magnésie, 24.

187. — Eaux minérales de l'Orient; par M. Landerer (*Archiv der Pharmacie*, t. CVI, p. 145).

Les bains les plus célèbres de tout l'Orient, sont ceux de Prussa dans l'Asie Mineure. La source thermale jaillit dans un terrain de dolomie et se réunit en ruisseau qui sert à alimenter 7 bains portant des noms différents.

C'est dans le bain le plus fréquenté que l'auteur a pris l'échantillon dont il donne l'analyse. Cette eau possède une saveur faiblement acidulée, puis saline, rappelant légèrement l'hydrogène sulfuré ; sa densité est de 1,018.

16 onces de cette eau ont laissé un résidu salin de 22 grains composé de

Sulfate de chaux	1 grain.
» de soude	5 »
Chlorure de sodium	8 »
» de magnésium	3 »
Carbonate de chaux	1 »
» de soude	2 »
Matière extractive	1 $\frac{1}{2}$ »
Silice	» »
Acide carbonique	$\frac{1}{2}$ pouce cube.
Hydrogène sulfuré	1 »

Mais l'eau qui paraît la meilleure pour les maladies de la peau est celle de Hamam-Mustapha; sa densité est de 1,082; elle possède une forte odeur sulfurée.

500 grammes ont laissé un résidu de 1^{gr}.,8 formé de

Chlorure de sodium	0,65
» de magnésium	0,10
» de calcium	0,05
Sulfate de soude	0,35
» de magnésie	0,15
Iodures métalliques	0,20
Bromures	0,15
Matière extractive	0,10
Soufre	0,125

Acide carbonique et hydrogène sulfuré libres.

Voici encore quelques autres analyses d'eaux minérales provenant de quelques îles de l'Asie Mineure.

500 grammes ont donné

	1.	2.	3.	4.	5.
Résidu solide	0,425	0,24	0,90	0,43	0,210 composés de:
Chlorure de sodium	2,60	0,60		1,20	1,10
» de calcium	0,35	0,10		0,05	0,15
» de magnésium	0,15	0,15			
Sulfate de soude	0,90	0,40		0,35	0,25
» de chaux		0,05			
» de magnésie		0,50		2,10	0,30
Iodures	»	traces.		traces.	traces.
Bromure de magnésium	»	»		»	

Carbonate de magnésie....	0,15	»	»	»
Matière organique.....	traces.	traces.	traces.	traces.
Sesquioxyde de fer.....	0,070	»		
Densité.....		1,028	1,080	1,052

N° 1 provient de l'île de Lemnos, où elle jaillit au pied d'une roche trachytique située à la partie septentrionale de l'île. Cette eau possède une saveur salée et une odeur sulfureuse; elle dépose beaucoup d'hydrate de fer.

N° 2 est une eau thermale de l'île de Ténédos. Elle se trouve aux environs d'un village du nom de Castro. On lui attribue des propriétés diurétiques. Cette eau possède une saveur amère et salée et une odeur d'hydrogène sulfuré.

N° 3 prend jour dans l'île de Lesbos, dans une caverne non loin de la ville de Castro. C'est une eau ferrugineuse qui possède une saveur styptique et dépose beaucoup d'oxyde de fer.

Le résidu salin de cette eau est composé de chlorures et de sulfates qui n'ont pas été analysés.

On attribue à cette eau des propriétés contre les maladies chroniques du foie et de la rate.

Le n° 4, qui vient dans l'île de Thasos, est recherché pour ses propriétés purgatives; elle possède une saveur désagréable; elle est sans odeur.

N° 5. La température de cette eau est de 47°,5. Elle sort des fissures d'un rocher situé à deux lieues de la ville d'Imbros. Les indigènes la recherchent pour la gravelle et les douleurs rhumatismales.

188. — Analyse chimique des eaux qui alimentent les fontaines publiques de Paris; par MM. Boutron-Charlard et O. Henry (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XIV, p. 161).

L'eau de la Seine, qui, au moyen des pompes à feu de Chaillot et du Gros-Caillou, et de la machine hydraulique du pont Notre-Dame, alimente une grande partie des fontaines de Paris, a été depuis deux siècles l'objet de nombreux travaux analytiques.

Un premier résultat des nouvelles analyses de MM. Boutron-Charlard et Henry c'est que l'eau de la Seine, puisée en amont de Paris, avant le confluent de la Marne, est, après l'eau du puits artésien de Grenelle, la plus pure de toutes celles qui font l'objet de ce mémoire.

Au pont Notre-Dame, l'eau de la Seine est déjà plus impure qu'en amont de Paris, et elle l'est encore davantage aux pompes de Chaillot et du Gros-Caillou, et cela se comprend, puisqu'à mesure qu'elle traverse Paris, la Seine reçoit les eaux fangeuses de la Bièvre, l'eau provenant des écluses du canal Saint-Martin, les eaux des bornes-fontaines, les eaux ménagères, et enfin toutes celles qui sont le résultat d'une multitude d'industries.

Voici d'abord l'analyse d'un litre d'eau de Seine pris sur différents points de son parcours :

	Pont d'Ivry.	Pont Notre-Dame.	Pompe du Gros-Caillou.	Pompe de Chaillot.
	lit.	lit.	lit.	lit.
Air atmosphérique.....	0,003	0,003	0,004	0,003
Acide carbonique libre...	0,013	0,014	0,014	0,013
	gr.	gr.	gr.	gr.
Bicarbonate de chaux....	0,132	0,174	0,229	0,230
» de magnésie...	0,060	0,062	0,075	0,076
Sulfate de chaux.....	0,020	0,039	0,040	0,040
» de magnésie..... / » de soude.....	0,010	0,017	0,027	0,030
Chlorure de calcium..... / » de magnésium... / » de sodium.....	0,010	0,025	0,032	0,032
Sels de potasse.....	traces.	traces.	traces.	traces.
Nitrate alcalin.....	traces.	traces.	traces.	traces.
Silice, alumine..... / Oxyde de fer.....	0,008	0,014	0,023	0,024
Matière organique.....	traces.	traces.	traces.	traces.

On voit que, malgré toutes les causes qui contribuent à altérer l'eau de la Seine dans son parcours d'amont en aval de Paris, il est peu d'eaux qui laissent moins de résidu par l'évaporation, et dont les sels soient de meilleure nature.

Le tableau suivant contient les résultats analytiques obtenus avec quelques eaux de Paris.

	Eau de la Marne.	Eau d'Arcueil.		Eau du puits de Grenelle.	Eau du canal de l'Ourcq.
	lit.	lit.			
Acide carbonique.....	0,013	0,070		indéterminé.	
Air atmosphérique	peu.	0,004			
	gr.	gr.		gr.	gr.
Bicarbonate de chaux....	0,301	0,158		0,0292	0,158
» de magnésie.	0,120	0,060		0,0092	0,075
» de potasse..	»	traces.		0,0100	0,000
Sulfate de chaux.....	0,022	0,138		0,0000	0,080
» de magnésie....	0,018	0,072		0,00	0,095
» de soude.....			SO^3,KO	0,0320	
Chlorure de calcium ...	0,020	0,081	ClK	0,0570	0,113
» de sodium....			ClNa		
» de magnésium.					
Nitrate alcalin..	traces.	traces.		»	traces.
Alumine.....	0,030	0,081		0,0100	0,069
Silice.....					
Oxyde de fer.				0,00200	
Matière organique.....	traces.	faibles traces.		traces.	traces.

L'eau du canal de l'Ourcq a été puisée à la gare circulaire de la Villette; elle est moins pure que celle de la rivière de l'Ourcq; mais elle possède cependant toutes les qualités qu'on attribue aux eaux potables.

Afin de voir si l'eau du canal de l'Ourcq était plus susceptible de s'altérer par le temps que les eaux de la Seine et d'Arcueil qui alimentent presque toutes les fontaines publiques de Paris, MM. Henry et Boutron-Charlard ont conservé, pendant trois mois, dans des flacons bouchés à l'émeri, à une température de 14 à 15° C. et dans un repos complet, deux litres de chacune des eaux suivantes :

Eau de la Seine prise au pont d'Ivry;
Eau de la Seine prise à la pompe à feu de Chaillot;
Eau d'Arcueil prise au Val-de-Grâce;
Eau du canal de l'Ourcq prise à la gare circulaire.

Au bout de trois mois le fond du flacon était tapissé d'une couche de matière organisée de couleur verte, ayant tous les caractères d'une conferve. Cette matière était beaucoup plus abondante dans l'eau puisée à Chaillot que dans les trois autres; ces dernières étaient d'ailleurs dénuées d'odeur et de saveur, tandis que l'eau de Chaillot

était légèrement odorante, et possédait une saveur de moisi très-prononcée. Cependant les auteurs ne croient pas qu'il faille attribuer à cette matière organique les propriétés laxatives qui se font particulièrement remarquer sur les étrangers pendant les premiers temps de leur séjour à Paris, et ils contestent, en général, cette propriété aux eaux de Paris.

189.— Recherches de l'arsenic dans les eaux et dans les dépôts de plusieurs sources minérales d'Alsace ; par MM. Chevallier et Schaeufelé (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. IV, p. 401). — **Même sujet ;** par MM. Chevallier et Gobley (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XIII, p. 324).

Depuis que M. Walchner a signalé la présence de l'arsenic et du cuivre dans certaines eaux minérales, on s'est attaché de tous côtés à rechercher ces deux principes dans les différentes eaux, surtout dans celles qui jouissent d'une certaine réputation.

Dans l'*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 189 et suiv., nous avons déjà parlé des efforts tentés dans cette direction ; indépendamment de l'arsenic et du cuivre, on a encore rencontré, dans ces eaux, de petites quantités de plomb, d'antimoine, de zinc et d'étain. Le travail le plus complet qui ait été publié à cet égard est dû à M. Will, sur les sources de Rippoldsau (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 206).

MM. Chevallier et Schaeufelé ont examiné, sous ce point de vue, quelques-unes des principales sources d'eau minérale des Vosges. Ce sont les sources :

De Châtenois. . . .	Bas-Rhin.	De Soultzbach.	Haut-Rhin.
» Niederbronn..		» Soulzmatt..	
		» Wattweiler.	

Ils se sont aussi occupés de l'eau de Bussang; dans toutes ils ont trouvé de l'arsenic.

Il va sans dire que les dépôts formés dans ces eaux renfermaient également de cette substance. Ces auteurs en ont même trouvé des quantités notables. Dans l'eau de Bussang, ils ont, de plus, constaté la présence du cuivre; mais le dépôt de cette eau renferme beaucoup plus d'arsenic que de cuivre.

MM. Chevallier et Schaeufelé annexent à leur mémoire un tableau dans lequel ils consignent les eaux minérales arsenicales et non arsenicales. Nous croyons devoir transcrire la partie relative aux eaux minérales de France qui contiennent de l'arsenic.

Eau ferrugineuse de Bagnères-de-Bigorre..... Lemonnier.
» de Casséjouls (Aveyron). (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 204)..... O. Henry.
» du Cayla, *id*..... *Id.*
» de Villecelle (Hérault)..... V. Audouard.
» de la source Rueffi (Ariége)..... Filhol.
» de Sainte-Quitterie de Tarascon, *id*..... *Id.*
» d'Aulus, *id*..... *Id.*
» de Sainte-Madeleine de Flourens (Haute-Garonne).. *Id.*
» de Doulaux (Creuse)..... V. Legrip.
» de Pougues, de Château-Gonthier (Mayenne)..... H. Bayard.
» de Bussang (Vosges)..... Chevallier, et Schaeufelé, Caventou.
» de Cransac..... ... Blondeau, Chevallier, Gobley.
» de l'Épervière (Maine-et-Loire)..... Menière.
» de Lorry (Moselle)..... Langlois.
» de Martigné-Briand, *id*. ..... Chevallier, Gobley, Menière.
» de la fontaine de Fenu..... Bayard, Chevallier, Gobley.
» de Royat (Puy-de-Dôme)..... Chevallier, Gobley.
» de Saint-Mart *id*..... *Id.*
» de Jaude, *id*..... *Id.*
» d'Hermonville (Marne)..... *Id.*
» de Vichy, source de l'Hôpital..... *Id.*
» » de la Grande-Grille..... *Id.*
» » des Célestins..... *Id.*
» » des Célestins-Lardy..... *Id.*
» » des Acacias..... *Id.*
» » du Puits-Carré..... *Id.*
» de Hauterive..... *Id.*
» de Cusset, source de l'Hôpital..... *Id.*
» » de l'Abattoir..... *Id.*
» » de la Rotonde..... *Id.*
» » des Dames Pajot..... *Id.*
» de Chateldon, source du Puits-Rond..... *Id.*
» » du Puits-Carré..... *Id.*
» de Plombières (Vosges), source ferrugineuse..... Caventou.
» de Bourbonne-les-Bains (Haute-Marne)..... *Id.*
» Châtenois (Bas-Rhin)..... Chevallier et Schaeufelé.
» Soultzbach.. } (Haut-Rhin)..... *Id.*
» Soultzmatt... }
» Wattweiler... }
» Niederbronn (Bas-Rhin)..... *Id.*

190.— Analyse des dépôts de plusieurs sources ferrugineuses et de quelques terrains riches en oxyde de fer; par M. Filhol (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XIII, p. 13).

Il résulte de ce travail :

1° Qu'il existe de l'arsenic dans un grand nombre de sources

ferrugineuses, soit des Pyrénées, soit du bassin sous-pyrénéen;

2° Que le cuivre n'accompagne pas toujours l'arsenic;

3° Que la matière organique, qui se trouve dans ces sources, ne contient presque pas d'acide arsénique;

4° Que les terrains ferrugineux ne sont pas toujours arsenicaux.

Voici maintenant la composition des différents dépôts que M. Filhol a examinés :

	I.	II.	
		a.	*b.*
Oxyde de fer	40,57	50,421	53,10
Eau	18,00	20,027	19,508
Matière organique	16,80	15,189	12,327
Carbonate de chaux	2,108	2,359	4,503
» de magnésie	1,06	0,825	0,675
Silice gélatineuse soluble dans les acides étendus	5,00	2,00	4,20
Manganèse	traces.	0,0	0,00
Cuivre	*id.*	0,0	0,00
Arsenic	0,05	0,032	0,058
Résidu insoluble (sable)	16,412	3,97	2,719
Alumine		3,97	2,910

N° I provient d'un dépôt ferrugineux d'une source qui se trouve à peu de distance de Foix, et qui est connue, dans le pays, sous le nom de source de M. Rueffi.

N° II a été recueilli dans deux sources ferrugineuses des environs de Toulouse, la première (*a*) est connue sous le nom de Sainte-Madeleine de Flourens; la deuxième source s'écoule à peu de distance de la ville et au pied des coteaux qui dominent la rive droite de la Garonne.

191. — Sur le précipité produit dans les eaux de source et de rivière; par M. Connell (*L'Institut,* n° 738, p. 65).

L'auteur assure que le précipité formé par l'acétate de plomb dans la plupart des eaux de source et de rivière, est dû à du carbonate de chaux qui reste dissous, même après l'ébullition du liquide et sa filtration. Ce carbonate provient sans doute de l'action d'un carbonate alcalin sur un sel de chaux.

En faisant passer un courant d'acide carbonique à travers de l'eau de chaux, faisant bouillir et filtrant le liquide, celui-ci n'est pas affecté par l'acétate de plomb aussi complétement que les eaux ordinaires.

192. — Analyse de l'eau de puits de Wiesbaden; par M. LADE (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 170).

C'est l'eau qui sert dans les cuisines de la ville. La température de la source est de 68° C. Sa densité est de 1,0062 à 28°,7 C.

100 parties renferment :

Sulfate de chaux	0,0094
Chlorure de potassium	0,0180
» de sodium	0,693
» de calcium	0,047
» de magnésium	0,0157
Bromure de »	0,0017
Carbonate de chaux	0,0419
» de magnésie	0,0006
» de protoxyde de fer	0,0008
Silice	0,0062

Il y a encore des traces d'ammoniaque, de lithine, de manganèse, d'alumine, d'acide phosphorique et de matières organiques.

Elle renferme en outre 0,0501 d'acide carbonique, ce qui, à la température de 68° C., correspond à 31,267 centimètres cubes.

193. — Analyse de l'eau de mer prise à différentes profondeurs; par M. JACKSON (*Archiv der Pharmacie*, t. CV, p. 182).

N° I est de l'eau de mer de 1,026 de densité à 15° C. ; elle a été prise à une profondeur de 100 brasses à 63° 18′ de latitude sud, et 55° de longitude ouest. Au niveau de la mer, la température était de 0°; à la profondeur de 100 brasses, elle était de 1° au-dessous de zéro.

La prise d'eau a été faite le 4 mars 1839.

N° II a été puisé le 29 juillet 1839. Sa densité est de 1,275 à 15° C. On l'a prise à la profondeur de 450 brasses à 17° 54′ de latitude sud, et 112° 53′ de longitude ouest. Au niveau de la mer, sa température était de 23° C. ; à la profondeur de 450 brasses, elle était de 6°,6.

Un volume de cette eau de mer, qui occupe l'espace de 50 grammes d'eau distillée, renferme, d'après M. Jackson :

	I.	II.
	gr.	gr.
Sels fixes	1,8	1,84
Composés de :		
Chlore	1,05	1,04
Acide sulfurique	0,055	0,105
» carbonique	0,055	0,009
» phosphorique	traces.	0,05
Soude et sodium	0,51	0,508
Magnésie	0,054	0,12
Chaux	0,42	0,051
Sesquioxyde de fer	traces.	traces.

194. — Analyse d'une eau minérale de Mondorff, près de Luxembourg; par M. Van Kerckhoff (*Journal fur prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 350).

En 1841, on avait fait faire à Mondorff, petit village près de Luxembourg, un sondage dans l'espoir de trouver des couches de sel gemme qui se rencontrent si abondamment dans la formation triasique qui s'étend de la Lorraine française jusqu'au Luxembourg; quoique déçu, cet espoir a fait faire d'intéressantes observations géologiques; de plus, il a conduit à donner le jour à une source artésienne.

La profondeur des trous de sondage est de 730 mètres, elle est, par conséquent, plus considérable que celle du puits de Grenelle.

A 21° C. la densité de l'eau est de 1,011134.

1 litre de cette eau renferme en substances fixes :

	gr.
Chlorure de sodium	8,8197
» potassium	0,2082
» calcium	3,2017
» magnésium	0,4288
Bromure »	0,1000
Iodure »	0,0001
Sulfate de chaux	1,6600

Carbonate de chaux	0,0865
» de magnésie	0,0065
» de protoxyde de fer	0,0227
Silice	0,0072
Acide arsénieux	0,0002
» antimonieux	0,0001

et des traces de gaz carbonique, d'azote, de manganèse, de cuivre, d'étain et de matières organiques.

195. — Analyse de l'eau minérale de Siradau; par M. Filhol.— **Même sujet;** par M. Henry (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, t. XIII, p. 1110).

Cette eau minérale sourd à Siradau (Hautes-Pyrénées), où on la connaît sous le nom d'*eau du lac de Siradau;* elle est de nature saline.

Voici les résultats analytiques obtenus par M. Filhol et par M. O. Henry.

Les nombres sont ramenés à 1000 grammes.

		Henry.	Filhol.
Acide carbonique libre		peu.	0,021
Bicarbonates	de chaux, de magnésie	0,150	0,152
Chlorures	de calcium, de magnésium, alcalins évalués	0,050	0,050
Sulfates	de chaux	1,003	1,480
	de magnésie, de soude	0,250	0,218
Silice, oxyde de fer, Matière organique		0,020	traces.

On voit par ces analyses que le sulfate de chaux fait seul la base de cette eau, et qu'elle ne diffère pas beaucoup de l'eau des puits de Paris.

196. — Analyse de l'eau de trois sources ferrugineuses découvertes au Cayla, près Aubin (Aveyron); par M. O. Henry (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, t. XIII, p. 610).

Les trois sources sont désignées par les noms de sources *Magdeleine, Rose* et *Princesse.*

1000 grammes de ces eaux renferment :

	Source Magdeleine.	Source Rose.	Source Princesse.
Acide carbonique libre.....	$\frac{1}{3}$ volume	$\frac{1}{3}$ volume	$\frac{1}{3}$ volume.
	gr.	gr.	gr.
Bicarbonates. . { de chaux.... / de magnésie.. }	0,360	0,348	0,271
» de protoxyde de fer...	0,106	0,064	0,060
Créosote.....	traces.	traces.	traces.
Sulfates..... { de soude.... / de chaux.... }	0,240	0,200	0,146
Chlorures. ... { de sodium... / de calcium... / de magnésium }	0,090	0,092	0,087
Silice, matière organique.....	0,055	0,05	0,05
Substance arsenicale.....	traces.	traces.	traces.

197. — Analyse de l'eau ferrugineuse de Valmont ; par M. E. Marchand (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. IV, p. 694).

Un litre de cette eau contient :

	lit.
Acide carbonique libre à + 15° C. et sous la pression de 0m,76.....	0,766
Chlorure de potassium.....	0,0094
» de sodium.....	0,0729
» de magnésium.....	traces.
» de calcium.....	0,0045
Nitrate de chaux.....	0,00382
Sulfate de chaux.....	0,01075
Sulfate de potasse.....	0,00465
Carbonate de magnésie.....	0,0451
» de chaux.....	0,2886
» d'ammoniaque.....	0,0022
» de protoxyde de fer.....	0,0055
Oxyde de cuivre.....	traces.
Silice.....	0,0126
Matière organique colorée en jaune.....	indéterminée.

Résine verte insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool.....	traces.

On n'a pas trouvé d'arsenic.

Cette eau prend sa source dans une propriété dépendante de l'ancienne abbaye du bourg de Valmont.

198. — Sur une eau ferrugineuse découverte à Bagnères-de Bigorre; par M. O. Henry (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, t. XIII, p. 430).

La source qui fournit cette eau sourd à peu de distance de la fontaine ferrugineuse dite d'Angoulême, depuis longtemps connue; l'eau qui s'en échappe est abondante, d'une saveur atramentaire, froide, et présente beaucoup d'analogie avec la fontaine d'Angoulême.

Dans 1 litre de cette eau on a trouvé :

Acide carbonique libre.....		$\frac{1}{4}$ de volume.
		gr.
Bicarbonates.	de chaux.....	0,011
	de magnésie.....	
	de protoxyde de fer....	0,027
Crénate de protoxyde de fer.....		
Sulfates de chaux et de soude.....		0,037
Chlorures de magnésium et de sodium...		0,015
Bicarbonates alcalins.....		traces.
Silice, alumine, matière organique.....		0,002

On n'y a pas trouvé d'arsenic.

199. — Analyse de l'eau minérale de Rieumajou; par M. O. Henry (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, t. XIII, p. 609).

Nous avons déjà communiqué, dans l'*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 203, les analyses que MM. Mialhe et Figuier ont faites avec cette eau dont la source est située sur les bords de l'Agout et à peu de distance de la Salvetat, petite ville du département de l'Hérault.

La saveur de cette eau est aigrelette et sensiblement atramentaire; elle dégage de petites bulles de gaz lorsqu'on débouche la bouteille.

La nouvelle analyse faite par M. Henry a beaucoup d'analogie avec celle de MM. Figuier et Mialhe.

En effet, M. Henry a trouvé dans 1000 grammes de cette eau minérale :

Acide carbonique libre		$\frac{2}{3}$ volume.
		gr.
Carbonates	de chaux	0,714
	de magnésie	0,056
	de soude	0,182
	de potasse	0,004
	de fer	0,012
Silicate de soude		0,060
Sulfate de soude et de chaux		0,030
Chlorure de sodium		0,007
Alumine, oxyde de fer (en suspension)		0,051
Matière organique		traces.

200. — Analyse de l'eau minérale de Tongres (Belgique); par M. Laminne (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XIII, p. 354).

La source de cette eau, appelée aussi *eau de la fontaine de Pline*, est peu éloignée de la ville; elle sort de terre au milieu d'un grand vallon; sa température varie entre 11 et 13° C. En sortant de terre, elle est incolore ; mais exposée à l'air, elle dépose, au bout de quelques jours, du carbonate terreux.

Cette source est connue de temps immémorial, et Pline le naturaliste en fait déjà mention.

Cette eau appartient à la classe des eaux alcalines. 5000 grammes contiennent les substances solides qui suivent :

	gr.
Carbonate de chaux	0,540
» de magnésie	0,137
» de soude	0,097
Sulfate de potasse	0,096
Chlorure de sodium	0,045
Sesquioxyde de fer	0,030
Alumine	0,010
Phosphate de soude	0,005
Acide crénique	0,020
Matière organique	0,070

CHIMIE ORGANIQUE.

---

201. — Sur les dosages d'azote; par M. Noellner (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 314).

Aux procédés pour déterminer l'azote, dont la science s'est enrichie depuis quelques années, il faut joindre une modification importante que M. Noellner a apportée au procédé de MM. Will et Varrentrapp, modification qui est destinée à introduire ce procédé dans les ateliers d'industrie.

La destruction de la substance azotée se fait comme dans la méthode de MM. Will et Varrentrapp, mais l'azote se dose à l'état de bitartrate d'ammoniaque, qui est tout à fait insoluble dans l'alcool absolu.

Voici comment il faut opérer :

A la place du tube de MM. Will et Varrentrapp, M. Noellner, pour faciliter l'extraction du bitartrate et pour éviter les absorptions, substitue l'appareil, déjà employé par M. Doepping, et qui consiste en trois flacons, à large ouverture, mis en communication au moyen de tubes plongeurs. Le premier flacon, celui qui avoisine le tube à combustion, reçoit une dissolution d'acide tartrique dans l'alcool absolu. Les gaz provenant de la décomposition de la substance azotée, se rendent dans ce flacon à l'aide d'un tube courbé qui ne doit pas plonger dans le liquide. De ce premier flacon, les gaz se rendent dans le second au moyen d'un tube courbé à deux angles droits, dont la seconde branche plonge de quelques millimètres dans la dissolution alcoolique, et, pour éviter qu'il ne s'obstrue par la formation du bitartrate, on a soin de le choisir avec un diamètre un peu considérable; enfin, pour plus de sûreté, on adapte un troisième

flacon renfermant également de la dissolution tartrique. Le bouchon du premier flacon reçoit un tube de sûreté; et les extrémités des tubes doivent être arrondies au chalumeau pour éviter qu'il ne se détache des aspérités, de petits fragments de verre qui pourraient causer des erreurs en influençant les pesées.

Quand le dégagement de gaz a cessé, on laisse refroidir l'appareil.

On jette ensuite le précipité salin sur un filtre pesé, on lave bien avec de l'alcool absolu, on s'assure que la dissolution saline ne précipite pas par l'acide tartrique, on sèche et on pèse.

Le bitartrate d'ammoniaque renferme 10,2 p. 100 d'ammoniaque.

On a toujours soin d'employer plus d'acide tartrique qu'il n'en faut pour former du bitartrate avec l'ammoniaque de la matière organique.

M. Noellner fait suivre la description de son procédé d'une série de dosages faits sur les matières premières des cyanures et des sels ammoniacaux, matières telles que sabots, chiffons, cuirs, etc.

Il a pris ces matières telles qu'elles se présentent dans le commerce et sans dessiccation préalable. Ces dosages ne sont donc d'aucun intérêt scientifique, et d'ailleurs rien ne prouve que leur azote se soit dégagé exclusivement sous forme d'ammoniaque.

202. — Sur la loi de saturation des combinaisons copulées; par M. Strecker (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVIII, p. 47).

Quand deux corps différents s'unissent directement avec élimination d'eau et que le composé qui en résulte peut de nouveau régénérer les corps composants en fixant de l'eau, on a ce que MM. Gerhardt et Laurent ont appelé *une combinaison copulée*. Les considérations qui se rattachent à cette définition et la formule à l'aide de laquelle on peut déterminer la basicité des composés copulés, ont conduit M. Strecker à quelques observations intéressantes qu'il ne fait que mentionner, se proposant d'ailleurs d'y revenir, avec détails, dans un prochain mémoire.

En faisant arriver un courant de bioxyde d'azote dans une dissolution concentrée faite avec de l'acide hippurique dans l'acide nitrique, il se dégage de l'azote et on obtient un acide $C^{18}H^{8}O^{3}$, dont l'amide est précisément l'acide hippurique. Cet acide est très-soluble dans l'éther et il forme, avec la baryte, un sel cristallisé en aiguilles, et soluble dans l'eau. Le sel d'argent se dissout assez bien dans l'eau bouillante et, par le refroidissement, il se sépare en aiguilles fines.

Sous l'influence de la chaleur ce sel abandonne de l'essence d'amandes amères ; l'analyse a conduit à la formule

$$C^{18}H^{7}O^{7},AgO.$$

Dans les mêmes circonstances le sucre de gélatine et la leucine ont fourni chacun un acide dont la formule probable est $C^{4}H^{4}O^{6}$ pour le premier et $C^{12}H^{12}O^{6}$ pour la leucine. Ces deux dernières formules n'ont pas été obtenues à l'aide de l'analyse ; M. Strecker les a simplement déterminées en appliquant la formule de MM. Laurent et Gerhardt d'après laquelle

$$\underbrace{C^{4}AzH^{5}O^{4}}_{\text{Sucre de gélatine.}} - AzH^{3} + 2Ho = \underbrace{C^{4}H^{4}O^{6}}_{\text{Acide nouveau.}}.$$

203. — De l'influence du temps sur la formation des combinaisons chimiques; par M. Liebig (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXV, p. 350).

On sait très-bien que l'alcool chaud dissout l'acide oxalique, et que, par le refroidissement, il en laisse déposer une partie. Si cependant on abandonne, pendant longtemps, une dissolution alcoolique saturée de cet acide, à une température de 40-50°, l'acide cesse de se déposer, et la dissolution renferme de l'acide oxalovinique et de l'éther oxalique.

Il en est de même de l'acide hippurique qui, à la longue, s'éthérifie.

L'acide benzoïque, cependant, ne s'éthérifie pas par un contact prolongé avec l'alcool; mais si, à la dissolution on ajoute quelques gouttes d'alcool saturé de gaz chlorhydrique, l'éthérification s'opère très-vite et l'éther se sépare en gouttes huileuses.

M. Liebig pense que la formation des éthers acétique et œnanthylique, durant le repos du vin, doit être attribuée également aux actions lentes. On sait que les vins riches *en bouquet* fournissent, par la distillation, un liquide alcoolique à odeur très-désagréable; en ajoutant ce liquide au résidu de la distillation, on obtient un mélange dont l'odeur n'a rien de commun avec celle du vin. Si maintenant on fait séjourner ce mélange pendant des années, l'odeur et la saveur se régénèrent complétement, ainsi que Geiger l'a observé le premier. Il paraît donc, ajoute M. Liebig, que le bouquet des vins est dû à la production de combinaisons éthérées.

204. — Recherches relatives à l'action du perchlorure de phosphore sur les matières organiques; par M. Aug. Cahours (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 327).

Nous signalons ici un mémoire complet sur une des réactions et des formations chimiques que nous avons déjà fait connaître (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 317, et 1848, p. 214). Les chimistes qui voudraient profiter de ces curieuses transformations, recourront au travail original où M. Cahours ne laisse rien à désirer ni à deviner à l'expérimentateur.

205. — De l'action de l'acide hydrosulfurique sur les nitryles; par M. Cahours (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 239).

On sait qu'en soumettant à une distillation ménagée les sels ammoniacaux formés par les oxacides volatils à 4 équivalents d'oxygène, l'hydrogène de l'ammoniaque éprouve, de la part de l'oxygène, une combustion complète, tandis qu'il se dégage un produit qui renferme tout le carbone et l'hydrogène de l'acide anhydre uni à l'azote qui entrait dans la constitution du sel ammoniacal. La substance, ainsi produite, ne diffère donc de l'anhydride qu'en ce que les trois molécules d'oxygène qu'elle renferme se trouvent remplacées par une molécule d'azote. C'est ainsi que MM. Pelouze et Fehling ont obtenu, le premier, de l'acide cyanhydrique par la distillation du formiate d'ammoniaque, et, le second, le benzonytrile en distillant le benzoate d'ammoniaque.

Dans ces derniers temps, la classe de ces composés s'est étendue; M. Cahours les a soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré.

En dissolvant le benzonytrile dans de l'alcool légèrement ammoniacalisé, et faisant passer, dans cette liqueur, un courant de gaz sulfhydrique jusqu'à refus, on voit celle-ci se colorer bientôt en jaune un peu brunâtre. Si, au bout de quelques heures, on concentre la liqueur par ébullition, puis qu'on ajoute de l'eau après l'avoir réduite environ au quart de son volume, on voit se séparer d'abondants flocons d'un jaune de soufre. Ce produit, traité par l'eau bouillante, se dissout tout entier et se dépose, par un refroidissement très-lent, sous la forme de longues aiguilles d'un jaune de soufre présentant un aspect nacré.

Soumis à l'analyse, ce composé a donné des résultats qui s'accordent avec la formule $C^{14}H^{7}AzS^{2}$.

C'est donc la benzamide sulfurée.

Traité par le bioxyde de mercure, ce corps se détruit en donnant naissance à de l'eau et à du sulfure de mercure, et en régénérant du benzonitryle. Le potassium le décompose en donnant naissance à du sulfure et à du cyanure de potassium.

Le benzonitryle peut donc fixer directement de l'acide sulfhydrique en produisant un homologue de la benzamide. L'acide sulfhydrique est un réactif précieux qui, par son contact avec les substances azotées, donne naissance à des résultats variés et toujours pleins d'intérêt.

Ainsi, dans certaines circonstances, il se borne à fixer de l'hydrogène sur la substance; il y a alors dépôt du soufre. C'est ainsi qu'il se comporte avec l'indigo bleu, l'alloxane, etc.

Dans d'autres circonstances, il y a dépôt de soufre, élimination d'eau et fixation d'hydrogène : tel est le cas des alcaloïdes et des acides amidés obtenus par l'action de l'acide sulfhydrique sur des corps neutres ou acides, dérivés par le remplacement d'une ou plusieurs molécules d'hydrogène, par une ou plusieurs molécules de vapeur hypoazotique.

Tantôt, il y a formation d'eau, élimination d'une partie de l'azote à l'état de sulfhydrate d'ammoniaque et production d'alcaloïdes sulfurés. C'est ainsi, qu'en agissant sur l'ammonialdéhyde, il donne naissance à la thialdine.

Tantôt il y a élimination de tout l'azote à l'état de sulfhydrate d'ammoniaque et formation de corps sulfurés neutres; c'est ainsi qu'il agit sur les hydramides.

Enfin, on voit qu'avec les nitryles il y a union pure et simple, et formation de corps correspondants aux amides.

206. — Sur le dosage du phosphore dans les combinaisons organiques; par M. Mulder (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 282).

M. Mulder discute les procédés qui ont été suivis, tour à tour, pour doser le phosphore dans les substances organiques, et il donne la préférence au procédé de M. Berthier.

207. — Sur les deux états du soufre dans les matières organiques; par M. Fleitmann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 380).

On sait qu'en traitant la fibrine, l'albumine et la caséine par la potasse concentrée, ces matières perdent une portion de leur soufre et en retiennent une autre sur laquelle la potasse n'a aucune prise; il s'est formé du sulfure de potassium, comme si les substances organiques employées avaient renfermé de l'hydrogène sulfuré. On a donc rapproché cet état du soufre de celui sous lequel il se trouve dans la cystine; tandis que l'autre partie du soufre, qui résiste à l'action de la potasse, a été considérée comme se trouvant, dans la substance organique, dans un état comparable à celui de la taurine.

M. Fleitmann s'est attaché à établir les rapports dans lesquels se trouvent ces deux soufres, et il a employé, à cet effet, la méthode suivante :

On fit digérer une quantité déterminée de la substance organique bien divisée, dans un ballon contenant une lessive de potasse de 1,27 de densité et étendue de 2 volumes d'eau; après que la masse se fut dissoute, on ajouta de l'hydrate de bismuth récemment précipité, on fit digérer pendant 8 heures à une température voisine de l'ébullition et on agita souvent.

La masse refroidie fut sursaturée avec de l'acide acétique; on fit digérer pendant quelque temps, pour dissoudre l'excès d'oxyde de bismuth, ainsi que la matière organique qui a pu se coaguler sous l'influence de la chaleur.

Le sulfure de bismuth bien lavé fut ensuite oxydé, dans une capsule en argent, par la fusion avec de la potasse et du salpêtre, et le soufre fut dosé à l'état de sulfate de baryte.

Voici les résultats de ces analyses :

	Soufre en tout.	Soufre du sulfure de bismuth.
Pellicules d'œufs.....	4,14 p. 100; 4,10 à 4,26 p. 100.	2,61 à 2,47 p. 100.
Fibrine.....		0,53 à 0,50 »
Cristallin.....		0,34 à 0,37 »
Albumine du sang.....		0,76 à 1,19 »
Caséine.....		0,07 »

Les pellicules ont été retirées des œufs préalablement traités par l'acide chlorhydrique, puis broyées; les pellicules ont été séparées par décantation.

208.—Observations de chimie organique; par MM. V. Dessaignes et Chautard (*Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XIII, p. 241).

Les auteurs examinent d'abord de l'huile de *Matricaria parthenium* cultivée dans les jardins, et récoltée en 1845, 46 et 47. Ils en retirent un stéaroptène qui, d'après leur analyse, n'est autre que le camphre des laurinées.

Quant aux autres principes de l'huile de matricaire, ils consistent en un carbure d'hydrogène, sans doute une isomère de C^5H^4 et en une huile plus oxydée que le camphre. Mais on n'arrive à aucune séparation nette de ces divers principes par la distillation de l'essence brute qui se fait de 160 à 220°.

Du *malate de chaux* neutre, préparé par la méthode de M. Liebig, abandonné sous une couche d'eau, s'est converti, au bout de deux jours, en cristaux globuleux, d'un millimètre de diamètre au moins, hérissés d'aspérités, demi-transparents à l'état humide, blancs et opaques lorsqu'ils sont secs. Ces cristaux ont pour formule $C^8H^4O^3,2CaO,6HO$. Ils perdent 6 équivalents d'eau de 150 à 200°. Séchés dans un courant d'air sec à 100°, ils deviennent

$$C^8H^4O^3, 2CaO, HO.$$

Valéramide.—L'éther valérianique enfermé dans un flacon, avec 7 ou 8 volumes d'ammoniaque concentré, ne se convertit en *valéramide* qu'au bout d'un temps fort long : quatre mois en été, bien que le mélange fût agité souvent. La valéramide se sépare de la liqueur en grands feuillets minces et cristallins, brillants, fusibles au-dessous de 100° et volatils presque à la même température. La dissolution est neutre; elle ne précipite pas par le bichlorure de platine : sa formule est

$$C^{10}H^9O^2AzH^2.$$

Acide butyrique.—L'eau qui baigne le *tan* après que celui-ci a séjourné longtemps sur les peaux, pourrait bien, suivant les auteurs, ne pas renfermer d'acide butyrique, mais contenir, à la place, un mélange d'acides valérianique et métacétique.

Asparagine.—MM. Dessaignes et Chautard ont trouvé l'asparagine dans le suc des tiges étiolées de pois, de haricots, de fèves et de lentilles semés dans une cave.

Le jus de fèves et de lentilles fournit autant d'asparagine que celui de vesces : environ 10 grammes par litre.

Le jus de haricots en donne moins.

Des tubercules de dahlia, abandonnés à l'entrée d'une cave pendant l'été, ont poussé de longues tiges; le suc exprimé de la tige, mais surtout des tubercules, contenait également de l'asparagine. Des semences de citrouille, de sarrasin et d'avoine, qui ont germé dans les mêmes circonstances, ne renfermaient pas d'asparagine, mais à sa place on y trouvait des quantités notables de nitrates, contenues d'ailleurs dans les terres de la cave.

Une solution bouillante d'asparagine dissout très-bien l'oxyde d'argent; la liqueur incolore laisse, par son évaporation, des cristaux agglomérés en forme de champignons presque noirs par réflexion et bruns jaunes par transparence; leur analyse conduit à la formule

$$C^8H^7Az^2O^5, AgO.$$

L'asparagine, à la chaleur de l'ébullition, chasse l'acide acétique d'une solution d'acétate plombique : le déplacement est lent; par l'évaporation au-dessus de l'acide sulfurique, on a une masse gommeuse incolore, difficile à sécher à 100°.

Le bioxyde de mercure se dissout aussi facilement dans une solution chaude d'asparagine : la liqueur incolore est précipitée par l'eau, lorsqu'on l'a concentrée. Si on essaye de sécher à 100°, il y a du mercure réduit.

L'oxyde de zinc donne des cristaux blancs, lamelleux, dont la formule est :

$$C^8Az^2H^7O^5, ZnO.$$

Le nitrate d'argent a encore fourni une combinaison qui renfermait

$$C^8Az^2H^8O^6, 2(AzO^5, AgO).$$

L'acide oxalique s'est également combiné à l'asparagine et a fourni un composé représenté par

$$C^2O^3, 3HO + C^4AzH^5O^4.$$

Cet oxalate d'asparagine a perdu 3 équivalents d'eau dans le vide, et est devenu:

$$C^2O^3, HO + C^4AzH^4O^3.$$

Les auteurs concluent, de l'étude de ces composés intéressants, qu'il faut dédoubler l'équivalent de l'asparagine et le représenter par :

Asparagine cristallisée..... $C^4AzH^4O^3$, HO.
» séchée à 100°.... $C^4AzH^4O^3$.

209. — Sur l'ammoniaque de l'atmosphère; par M. Kemp (*Archiv der Pharmacie,* t. CIV, p. 319).

M. Kemp a cherché à doser l'ammoniaque contenu dans l'air pris environ à 30 mètres au-dessus de la mer d'Irlande. L'appareil dont il s'est servi à cet effet consiste dans un vase en verre contenant une dissolution de bichlorure de mercure; ce vase était en communication avec un aspirateur renfermant 2760 pouces cubes d'air.

Dans une expérience où l'on a fait passer 10 gallons d'air à travers la dissolution, on n'a pu observer qu'un précipité insignifiant; une autre fois, par un temps très-orageux, 2 gallons d'air avaient déjà produit un précipité sensible.

Pendant une belle journée de juin on a fait passer pendant 12 heures de l'air à travers la dissolution de sublimé; il s'est produit un précipité à peine sensible. L'expérience fut continuée le 1er juillet; le précipité obtenu durant ces 2 jours renfermait 10 milligrammes d'ammoniaque.

L'ammoniaque a été pesée à l'état de $ClHg, 2HgO + HgAzH^2$; on arrivait à cette combinaison en faisant bouillir l'eau contenant le précipité, et c'est durant cette ébullition, qui avait pour objet de rendre le précipité plus cohérent, que se déposait la combinaison dont nous venons de parler.

210. — Notice sur la fabrication des cyanures par l'azote de l'air; par MM. L. Possoz et A. Boissière (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXVI, p. 203).

La production du cyanogène et de ses composés par l'azote de l'air, observée d'abord par M. Desfosses, de Besançon, a été, dans ces derniers temps, appliquée à l'industrie avec succès, et sur une très-grande échelle en Angleterre.

Cette première application industrielle de l'azote, qui intéresse à la fois les arts chimiques, la teinture, la galvanoplastie, l'agriculture,

l'hygiène publique, et qui semble devoir ouvrir une voie nouvelle aux emplois chimiques de l'azote atmosphérique, a pris naissance en France. Depuis plusieurs années MM. Possoz et Boissière s'étaient occupés de cette question, et, dès 1843, ils avaient monté à Grenelle des appareils d'essais sur une échelle assez importante pour avoir pu livrer au commerce, en moins d'une année, plus de 15 000 kilogrammes de prussiate de potasse. Toutefois, la cherté du combustible à Paris, et aussi les réparations fréquentes qu'exigeaient les appareils qu'ils employaient à cette époque (tubes d'argile réfractaire d'une seule pièce, de $2^m,50$ de hauteur, et transmettant la chaleur nécessaire à l'opération seulement à travers leurs parois épaisses de 6 à 8 centimètres), les engagèrent à rechercher une autre localité en France, mieux située sous le rapport du prix du combustible et des terres réfractaires. Sur ces entrefaites, en 1844, l'occasion se présenta pour eux d'établir leur système de fabrication à New-Castle-upon-Tyne, pour le compte d'une compagnie anglaise. L'un d'eux, M. Possoz, consacra deux années à apporter à la construction des appareils les divers perfectionnements que cette industrie naissante laissait à désirer, et maintenant, depuis près de deux années, l'usine de New-Castle (que M. Dumas a visitée récemment) produit par ce procédé, à un prix très-bas (à moins de 2 francs le kilogramme), des quantités considérables, environ 1000 kilogrammes par jour, de prussiate de potasse d'une pureté et d'une beauté remarquables.

M. Possoz est parvenu à rendre les appareils capables de résister pendant plusieurs mois à l'action destructive de la potasse et à l'énorme chaleur que cette opération exige.

L'appareil se compose d'un cylindre vertical en grosses briques réfractaires d'une forme appropriée; le diamètre intérieur du cylindre est de $0^m,50$; la hauteur, chauffée au rouge blanc, est de 3 mètres : à travers les parois dont l'épaisseur est de $0^m,25$, des orifices sont ménagés de distance en distance. Le cylindre étant chauffé au rouge blanc, et rempli de charbon de bois concassé, imprégné de 30 pour 100 de carbonate de potasse, une pompe aspirante détermine, à travers les petits orifices, une multitude de jets de flamme (azote, acide carbonique, etc.) aspirée dans un carneau chauffé à blanc et entourant le cylindre de briques. Le mélange de charbon et de potasse reste exposé pendant environ dix heures au courant de ces gaz fortement incandescents, et qui pénètrent la masse

en la traversant dans toutes les directions. Ces appareils fonctionnent d'une manière continue. Le haut du cylindre est alimenté au fur et à mesure du débit d'un extracteur placé au bas et qui enlève régulièrement une quantité déterminée de charbons cyanurés, lesquels se refroidissent en passant dans une allonge en fonte, et de là tombent dans un réservoir contenant de l'eau et du fer spathique (carbonate de fer natif) en poudre. Ensuite, les charbons sont lessivés en présence d'un excès de carbonate de fer, et les liqueurs évaporées et cristallisées comme à l'ordinaire.

Par ce procédé, on obtient pour une quantité donnée de carbonate de potasse, une proportion de cyanure de potassium plus grande avec l'azote de l'air qu'avec les matières animales. La soude se comporte comme la potasse, mais exige une température encore plus élevée.

Le coke produit moins de cyanure que le charbon de bois. La présence de la vapeur d'eau, même en petite quantité, nuit à la production des cyanures, ou tout au moins les décompose, à mesure de leur formation, en donnant de l'ammoniaque.

Enfin l'azote, lorsqu'il est pur, produit plus facilement les cyanures que lorsqu'il est mélangé d'acide carbonique ou d'oxyde de carbone.

Ce procédé consomme une grande quantité de frasil (charbon de bois menu et brisé) pour mélanger au carbonate alcalin, et aussi beaucoup de combustible (coke) pour chauffer les cylindres de briques au rouge blanc. Néanmoins, dans certaines localités en France, cette industrie serait susceptible d'une exploitation relativement aussi avantageuse qu'en Angleterre.

Il est à désirer, sous tous les rapports, que cette industrie toute française, et qui a reçu maintenant en Angleterre la sanction de l'expérience, que la pratique a couronnée d'un plein succès, reçoive bientôt en France le développement qu'elle peut comporter. Non-seulement la teinture, les arts chimiques qui emploient les composés de cyanogène, y trouveront un avantage par la baisse des prix des cyanures et ferrocyanures, mais encore l'agriculture profitera de plus de 3 millions de kilogrammes de matières animales que la fabrication actuelle du prussiate de potasse absorbe chaque année en France. Enfin, le voisinage des fabriques de prussiate n'aura plus à souffrir de l'odeur infecte des matières animales en putréfaction ou en calcination.

211. — Sur les ferrocyanures de strychnine et de brucine; par M. Brandis (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 257).

Ce travail fait suite à celui de M. Dollfus (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 309) sur le même sujet. Les deux cyanoferrures de M. Brandis ont été obtenus par voie de double décomposition comme ceux de M. Dollfus.

Quand on mélange une dissolution, saturée à froid, d'un sel de strychnine avec une solution de ferrocyanure de potassium, il se forme aussitôt des aiguilles incolores qui constituent un composé correspondant au ferrocyanure de potassium.

Dans une dissolution étendue, ce sel se dépose en longues aiguilles prismatiques à 4 pans rectangulaires terminées par des pointements. Elles sont d'un jaune clair; peu solubles dans l'eau froide: elles se dissolvent mieux dans l'eau chaude; avec l'alcool elles se comportent à peu près de même. Ce sel est très-hygroscopique.

L'analyse a conduit à la formule :

$$2(C^2AzH, C^{44}Az^2H^{24}O^4 + C^2AzH, Fe) + 8HO$$

La formule de la strychnine est celle de M. Gerhardt confirmée par M. Dollfus.

A 100°, ce sel perd 6 équivalents d'eau. En chauffant sa dissolution aqueuse à l'ébullition, il se dépose des cristaux de strychnine, le liquide se colore et il s'y forme du ferricyanure de strychnine

$$C^6Az^3Fe^2 + 3(C^2AzH, C^{44}Az^2H^{24}O^4)$$

qu'on peut également obtenir en décomposant un sel de strychnine par le ferricyanure de potassium. Ces cristaux sont d'un très-beau jaune et d'un éclat brillant. Sa solubilité et son hygroscopicité sont à peu près celles du composé précédent.

Mais ni l'un ni l'autre de ces deux sels ne peut être débarrassé entièrement du prussiate de potasse qui cristallise toujours avec eux.

A 136°, ce ferricyanure perd 8 équivalents d'eau; ensuite il verdit, puis il dégage de l'acide cyanhydrique. De 180° à 200°, il devient noir, et passé cette température la décomposition est complète.

Par une ébullition prolongée, ce sel se décompose partiellement en acide prussique, en strychnine et en oxyde de fer.

Avec les protosels de fer, il produit du bleu de Prusse, mais il paraît qu'envers les sels de sesquioxyde, il se comporte autrement que le prussiate de potasse rouge.

La potasse et l'ammoniaque déplacent la strychnine et les dissolutions renferment du ferrocyanure à base de potassium ou d'ammonium.

En faisant bouillir du bleu de Prusse avec de la strychnine, on obtient du ferricyanure de strychnine et non pas du ferrocyanure comme on pourrait le croire.

Quand on verse un léger excès d'une dissolution alcoolique d'acide ferrocyanhydrique dans une dissolution alcoolique de strychnine, il se produit un précipité blanc pulvérulent amorphe; il est très-hygroscopique, presque insoluble dans l'eau et l'alcool, et il possède une forte réaction acide.

Ce précipité est un cyanure double composé d'après cette formule assez singulière du reste :

$$2(C^2AzFe) + 2(C^2AzH), C^{44}Az^2H^{24}O^4 + 5HO.$$

A 100°, il se dégage 2 équivalents d'eau. Passé cette température, la décomposition devient complète; les acides décomposent ce sel en formant du bleu de Prusse.

M. Brandis a cherché en vain à remplacer l'hydrogène par de la strychnine ou par un métal. Ainsi en neutralisant ce corps par de la potasse, il se transforme en une masse blanche floconneuse qui devient cristalline dans l'alcool, en acquérant toutes les propriétés du ferrocyanure de strychnine.

Si, à la place de la potasse, on fait usage d'une dissolution alcoolique de strychnine, il se produit toujours le même cyanure, mais qui se transforme rapidement en ferricyanure de strychnine, et en même temps, il se sépare une substance bleue, amorphe.

Ferrocyanure de brucine $2(C^2AzH, C^{46}Az^2H^{26}O^8 + C^2AzFe) + 2HO$. — La formule adoptée pour la brucine est celle de M. Regnault confirmée par M. Dollfus.

Ce ferrocyanure se prépare comme celui de strychnine, l'opération réussit surtout bien au moyen du nitrate de brucine. Il constitue des aiguilles analogues au ferrocyanure de strychnine, mais il en

diffère essentiellement par son mode de décomposition; or, par l'ébullition, il passe à l'état de précipité bleu immédiatement et sans transition.

Le ferricyanure de brucine ressemble assez à celui de strychnine, cependant il possède une couleur d'un jaune plus foncé.

Le brucine forme également et dans les mêmes circonstances que la strychnine une combinaison amorphe, acide, qui a la plus grande analogie avec le composé compliqué dont nous avons parlé plus haut.

212. — Sur quelques combinaisons doubles du cyanure de mercure; par M. Custer (*Archiv der Pharmacie*, t. CVI, p. 1).

En faisant dissoudre 1 équivalent d'iodure de sodium dans la dissolution aqueuse de 2 équivalents de cyanure de mercure, on obtient, après une concentration convenable, de petits prismes obliques à base rhombe peu altérables à l'air, et se conservant parfaitement en vase clos. Mais leur dissolution aqueuse se décompose lentement à l'air; elle se colore légèrement en rouge par de l'iodure de mercure qui se sépare; le tout se redissout dans l'eau, mais la liqueur est devenue alcaline de neutre qu'elle était.

L'auteur attribue à ces cristaux la formule :

$$2(C^2AzHg) + INa + 4\,aq.$$

Ils sont solubles dans l'alcool qui les abandonne en tables à 4 pans.

Ce sel ne perd pas d'eau quand on le place sur l'acide sulfurique; il en abandonne un peu à 150°, et il perd le reste à 210° en même temps qu'il se sublime de petites quantités de biiodure de mercure. Si on chauffe davantage, il se dégage de l'acide cyanhydrique, et surtout du cyanogène; un peu de biiodure de mercure et du mercure se séparent; le résidu contient du praracyanogène qui peut encore perdre de l'iode par une chaleur plus forte; finalement il ne reste plus qu'un mélange de charbon et d'iodure de sodium.

Ce sel double se dissout dans 4 $\frac{1}{2}$ parties d'eau à 18° C.; il se dissout dans son poids d'eau bouillante; à 18° C. il exige 6 $\frac{1}{2}$ parties d'alcool à 90 pour se dissoudre; 2 parties d'alcool bouillant le dissolvent en entier.

Les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique, décomposent ce sel double; ils déplacent le biiodure de mercure et dégagent de

l'acide cyanhydrique; le précipité se redissout dans un grand excès des deux derniers acides.

M. Custer n'a dosé ni le carbone ni l'azote; il les a calculés par différence en partant de l'iode, du mercure, du sodium et de l'eau que la combinaison renferme.

Le mercure a été dosé à l'état de sulfure de mercure séché à 150°; il a été précipité soit par l'hydrogène sulfuré, soit par le sulfure ammonique.

Cyanure de mercure et iodure de baryum $2(C^2AzHg)+IBa+4aq$. — Une dissolution faite à chaud avec 2 équivalents du premier et 1 équivalent du second laisse déposer, par le refroidissement, de fines lamelles nacrées qui constituent le sel double en question.

Par évaporation lente, il se dépose en trémies semblables au sel de cuisine. « Ce sel se décompose à l'air en en absorbant l'humidité. » La décomposition est surtout rapide quand le sel est dissous dans l'eau ou dans l'alcool.

Sous l'influence de la chaleur il se comporte comme le précédent.

Il exige 16 $\frac{1}{2}$ parties d'eau à 18° C. ou $\frac{2}{5}$ d'eau bouillante pour se dissoudre; il se dissout aussi dans 22 $\frac{1}{2}$ parties d'alcool à 90 pour 100 et à 18° C. ou dans 1 $\frac{3}{5}$ parties de ce liquide bouillant. La dissolution est jaunâtre; quand elle a été saturée à l'ébullition, elle se prend presque entièrement en masse par le refroidissement.

Envers les acides nitrique ou chlorhydrique ce sel double se comporte comme le précédent, l'acide sulfurique sépare du sulfate de baryte et de l'iodure de mercure. La potasse, le carbonate de potasse et d'ammoniaque en précipitent de la baryte. L'ammoniaque ne produit pas de précipité.

Le *cyanure double de mercure et d'iodure de strontium* $2(C^2AzHg)+ISr+6aq$. se prépare comme les précédents. Quand il cristallise lentement, il constitue des tables à 4 pans semblables à celles du composé de baryte. Cependant l'auteur a observé une fois de longs prismes rectangulaires.

A l'état solide, ce sel est un peu plus stable que celui de baryum; cependant il s'altère légèrement à la longue, par l'exposition à l'air. Sous l'influence de la chaleur, il se décompose plus aisément que le précédent, à la température de 150° C., il commence déjà à noircir et à abandonner du biiodure de mercure; de plus il perd les $\frac{2}{5}$ de son eau dès 100 ou 105° C.

L'action des acides est encore la même que chez les précédents : cependant l'acide sulfurique ne précipite pas toute la strontiane.

Cyanure de mercure et de bromure de calcium. $2(C^2AzHg) + BrCa + 5aq$. — Ce sel qui se prépare comme ceux qui précèdent, cristallise, dans la dissolution concentrée, en aiguilles anastomosées, très-efflorescentes, mais se conservant très-bien en vase clos. Il résiste à une température de 210° C., et il ne change de couleur qu'à un degré de chaleur supérieure. Envers les réactifs, il se comporte comme les précédents; l'oxalate de potasse en précipite de la chaux. Il paraît éprouver une légère décomposition quand on évapore rapidement sa dissolution aqueuse; dans ce cas, le fond de la capsule se recouvre de petits globules de mercure.

Ce composé double se dissout dans son poids d'eau à 18° C. et dans à peu près $\frac{1}{4}$ d'eau bouillante. Il se dissout dans 2 parties d'alcool à 90 pour 100 et dans un peu moins d'une partie de ce liquide à la température de l'ébullition.

Cyanure de mercure et acétate de soude $C^2AzHg + C^4H^3O^3,NaO + 7aq$. — Quand on dissout équivalents égaux de cyanure de mercure et d'acétate de soude dans de l'eau et qu'on évapore, il se dépose d'abord du cyanure de mercure ; à la longue, les eaux mères abandonnent des prismes allongés semblables à ceux de l'acétate de soude. Cependant l'auteur n'a pu reproduire cette combinaison, et il ne sait pas au juste si la substance analysée est un mélange accidentel ou si c'est réellement une combinaison définie.

L'auteur a essayé en vain d'obtenir des combinaisons entre le cyanure de mercure et les sulfates alcalins, le tartatre de potasse, les acétates de zinc, de plomb et l'oxalate de potasse.

213. — Sur une combinaison de chlorhydrate de strychnine avec le cyanure de mercure; par M. Brandis (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXVI, p. 268).

On sait que le cyanure de mercure précipite les chlorhydrates d'un grand nombre de bases organiques. Le précipité formé par ce cyanure avec le chlorhydrate de strychnine a été examiné par M. Brandis qui lui attribue la formule :

$$4(C^2AzHg) + ClH, C^{44}H^{24}Az^2O^4.$$

Quand on mélange les dissolutions chaudes de ces deux sels, cette

combinaison se sépare par le refroidissement, en tables rectangu laires et quelquefois en prismes.

214. — Sur quelques cuprocyanures ; par M. Rammelsberg (*Annalen der Physik und Chemie,* t. LXXIV, p. 65).

Le cyanure double de cuivre et de fer ne s'obtient qu'en versant de l'acide ferrocyanhydrique dans la dissolution d'un sel de cuivre. M. Rammelsberg a analysé un composé préparé de cette manière et conformément à ses analyses, il lui attribue la formule :

$$2(C^2AzCu) + C^2AzFe + 7HO.$$

Sur l'acide sulfurique l'eau se dégage presque entièrement, et le sel, ainsi desséché, se décompose déjà entre 130 et 150°, et ne perd le reste de son eau qu'à cette température.

En versant goutte à goutte une dissolution de cuivre dans un excès de ferrocyanure de potassium, on obtient un beau précipité rouge, déjà observé par M. Mosander, auquel M. Rammelsberg attribue la formule :

$$2(C^2AzCu + C^2AzFe) + C^2AzFe,\ C^2AzK + 2HO.$$

L'eau ne se dégage qu'à une température supérieure à 100°.

Si au contraire on verse un peu de prussiate jaune dans un grand excès de sulfate de cuivre et qu'on lave, comme dans l'opération précédente, jusqu'à ce que les eaux de lavage soient exemptes d'acide sulfurique, on obtient un précipité rouge brun qui ne renferme que 3,18 pour 100 de potassium.

215 — Préparation du ferricyanure de potassium ; par M. Kolb (*Archiv der Pharmacie,* t. CVI, p. 185).

Pour préparer du prussiate rouge de potasse, M. Kolb propose d'ajouter à une dissolution bouillante de prussiate jaune, de petites quantités d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le liquide produise avec les sels ferriques la réaction caractéristique.

On évapore ensuite à sec, à une température modérée ; on extrait le chlorure de potassium au moyen de l'alcool faible, on traite le résidu par l'eau et on fait cristalliser.

216. — Formation du prussiate rouge par voie galvanique; par M. Reinsch (*Repertorium für die Pharmacie*, 3e série, t. I, p. 250).

En soumettant une dissolution de cyanure ferroso-potassique à un faible courant électrique, M. Reinsch a réussi à transformer ce cyanure en cyanure ferrico-potassique.

217. — Analyse du cyanure de plomb; par M. Kugler (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 63).

En versant de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque dans une dissolution d'acétate basique de plomb, on obtient un précipité jaunâtre à odeur d'acide cyanhydrique qui dégage du cyanogène par la calcination.

L'analyse de ce précipité a conduit à la formule

$$C^2AzPb + PbO + HO.$$

218. — Sur la constitution et la nomenclature des fulminates; par M. Fritzsche (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIV, p. 150).

Nous nous bornerons à mentionner ce travail qui ne prouve qu'une chose, c'est qu'un composé étant donné, on peut remplir de formules des pages entières, pour peu qu'on lui applique la théorie des corps copulés et qu'on suppose l'existence des combinaisons compliquées et impossibles que la théorie exige.

219. — Préparation du cyanate de potasse et de l'urée; par M. Clemm (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 382).

On fait fondre 8 parties de prussiate jaune et 3 parties de cyanure de potassium contenant du carbonate; on tire ensuite le creuset du feu, on laisse un peu refroidir, et on introduit peu à peu dans la masse fluide 15 parties de minium en agitant constamment. A mesure qu'on ajoute du minium, la matière devient de plus en plus liquide; le minium se réduit, et il se dégage de l'azote provenant de la réduction d'un peu de cyanate de potasse en contact avec le minium. Ce dégagement de gaz est peu sensible si l'on a soin d'éviter de trop élever la température en ajoutant le minium par petites quantités.

Quand tout l'oxyde métallique est ajouté, on donne encore un coup de feu, on agite bien et on laisse refroidir.

Le cyanate de potasse peut être retiré au moyen de l'alcool, d'après le procédé de M. Woehler.

Si avec cette masse on veut préparer de l'urée, on n'a qu'à suivre la méthode de M. Liebig, c'est-à-dire on dissout 8 parties de sulfate d'ammoniaque dans les dernières eaux de lavage de la masse, et on ajoute cette dissolution avec celle du cyanate de potasse; on évapore au bain-marie, et on sépare à différentes reprises les cristaux de sulfate de potasse; la dissolution d'urée est ensuite évaporée à sec et traitée par l'alcool bouillant, qui dépose de l'urée par le refroidissement.

Il arrive parfois que la dissolution alcoolique renferme du prussiate jaune qui s'est formé pendant qu'on lessivait le cyanate; on se débarrasse de ce prussiate en ajoutant avec précaution du sulfate ferroso-ferrique, qui forme du bleu de Prusse insoluble.

Avec 8 parties de prussiate sec, on obtient ainsi 4 à 5 parties d'urée.

Le sulfate de potasse, qui se forme dans cette occasion, est coloré par un corps particulier insoluble dans l'eau bouillante. M. Clemm croit que c'est un cyanure de cuivre et de fer.

Il se dissout en partie dans la potasse; sa dissolution bleuit à l'air. Traitée par les acides, elle laisse précipiter une matière bleuâtre qui rougit à mesure qu'on ajoute de l'acide, et qu'on ramène à la première couleur en ajoutant de la potasse. La liqueur acide ci-dessus est précipitée en bleu par les sels de fer, preuve que la potasse a déterminé la formation d'une certaine quantité de prussiate jaune.

220. — Formation d'urée et de sulfocyanogène au moyen de l'acide fulminique; par M. Gladstone (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 1).

MM. Gay-Lussac et Liebig avaient, depuis longtemps, émis l'opinion qu'en décomposant le fulminate de cuivre ammoniacal par l'hydrogène sulfuré, il devait se former de l'urée; cette opinion, que ces chimistes n'ont étayée d'aucune expérience, est devenue assez probable depuis que M. Woehler nous a appris à préparer de l'urée artificielle au moyen du cyanate d'ammoniaque.

Il est vrai que cette relation entre l'acide fulminique et les autres acides de la série cyanique a été contestée dans ces derniers temps, mais le travail de M. Gladstone met cette relation hors de doute.

Le fulminate d'argent fut d'abord transformé en fulminate de cui-

vre au moyen d'une lame de ce métal; le liquide séparé de l'argent réduit, fut additionné d'un excès d'ammoniaque qui déplaça 1 équivalent de cuivre. Le cuivre restant ayant été éliminé par l'hydrogène sulfuré, fut soumis à l'évaporation; il se sépara un peu de sulfure et de protoxyde de cuivre, puis une poudre grisâtre qui, traitée par les acides, abandonna du protoxyde de cuivre et un acide soluble dans l'eau qui possédait tous les caractères de l'acide sulfocyanhydrique.

Les acides nitrique ou oxalique produisent, dans la liqueur évaporée, un précipité cristallin de nitrate ou d'oxalate d'urée; elle retient, en outre, du sulfocyanure d'ammonium.

Voici le moyen que M. Gladstone recommande pour séparer l'urée et le sulfocyanogène : on chauffe la dissolution avec de l'hydrate de plomb jusqu'à ce que toute l'ammoniaque soit dégagée; le sulfocyanogène se précipite à l'état de combinaison plombique basique; la liqueur surnageante, débarrassée de son peu de cuivre par l'hydrogène sulfuré, n'a plus qu'à être évaporée pour donner des cristaux d'urée.

M. Gladstone s'est assuré, par l'analyse, de la nature de ces corps.

Il interprète les réactions de la manière suivante :

Sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, une portion d'acide fulminique se transforme en urée

$$C^2AzO, AzH^4O = C^2Az^2H^4O^2,$$

tandis que l'autre moitié de l'acide fulminique qui était unie avec l'oxyde de cuivre, se combine avec 2 équivalents d'hydrogène sulfuré pour former de l'acide sulfocyanhydrique et de l'eau

$$C^2AzO + 2HS = C^2AzS^2H + HO.$$

221. — Sur la transformation de l'oxamide en urée; par M. Williamson (*Mémoires du congrès scientifique de Venise*, 1847).

L'urée est, à bon droit, considérée comme l'amide de l'acide carbonique, et les dernières recherches de M. Wurtz (voy. plus bas) ont parfaitement corroboré cette opinion, émise depuis longtemps.

Il existe donc un rapport bien simple entre l'urée et l'oxamide; en effet, si l'on double la formule de cette dernière, on voit qu'elle ne diffère de celle de l'urée que par 2 équivalents d'oxyde de carbone.

C'est cette considération qui a conduit M. Williamson à rechercher le moyen de transformer l'oxamide en urée.

L'agent comburant dont il s'est servi est l'oxyde de mercure; il mélange environ équivalents égaux de cet oxyde et d'oxamide, et il chauffe le tout, dans un tube à essai, à la lampe à esprit-de-vin; l'opération est terminée dès que le mélange devient grisâtre; on traite ensuite par l'eau, on filtre et on fait cristalliser.

L'équation suivante explique la réaction :

$$\underbrace{2(C^2O^2AzH^2)}_{\text{Oxamide.}} + 2HgO = \underbrace{C^2O^2Az^2H^4}_{\text{Urée.}} + 2Hg + 2CO^2.$$

222. — Dosage de l'urée; par M. Bunsen (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 375).

Les dissolutions aqueuses de l'urée se décomposent très-facilement en carbonate d'ammoniaque, quand, dans un vase hermétiquement clos, on les chauffe à 100°. Il est vrai que la transformation s'opère très-lentement à cette température, mais si on chauffe jusqu'à 240°, la décomposition est complète au bout de 3 ou 4 heures.

C'est cette propriété de l'urée, que M. Bunsen met à profit pour doser cette substance, et pour cela, il propose de chauffer la liqueur avec une dissolution ammoniacale de chlorure de baryum; on obtient ainsi un précipité de carbonate de baryte équivalent à l'urée employée.

Une série de déterminations a prouvé à M. Bunsen que ce procédé fournit des résultats très-exacts pour l'urée pure et pour l'urée mélangée de matières animales telles que du lait, du blanc d'œuf, du sang, de la fibre musculaire, de la graisse, de la salive, du mucus nasal, du sucre de diabète, ou des substances salines comme le sel marin, le sulfate de soude et le phosphate d'ammoniaque.

Voici les détails du procédé :

On introduit 50 à 60 grammes d'urine dans un ballon sec dont le col a été enduit de suif; ensuite on en verse la majeure partie dans un second ballon également sec, et on détermine le poids A de la portion ainsi séparée; c'est elle qu'on additionne d'une dissolution concentrée de chlorure de baryum renfermant un peu d'ammoniaque libre, et on détermine le poids B de la dissolution de baryte employée. Sitôt qu'après une agitation convenable, le précipité s'est

déposé, on verse le liquide surnageant sur un filtre sec et pesé, et à l'aide d'un entonnoir effilé on laisse tomber 25 à 30 grammes de ce liquide dans un tube taré, scellé à une extrémité et renfermant environ 3 grammes de chlorure de baryum solide et pur. Après avoir déterminé le poids C du liquide introduit, on ferme le tube à la lampe, à une distance qui dépasse le niveau du liquide d'environ un décimètre.

Pendant qu'on lave le précipité barytique B et qu'on le pèse, on introduit le tube dans un bain d'huile chauffé à la lampe. Au bout de 3 à 4 heures on laisse refroidir, on coupe le tube avec précaution à l'aide de la lime et du charbon rouge, et on introduit les cristaux de carbonate de baryte dans un petit filtre, pour en déterminer le poids K.

On calcule ensuite l'urée au moyen de la formule

$$H = \frac{30,41K(A + B - b)}{AC}$$

dans laquelle on remplace A, B, C, b, K par les valeurs fournies par l'expérience.

Nous répétons que

A est le poids de l'urine;
B est le poids de la dissolution du chlorure de baryum;
b est le poids du précipité barytique;
C est le poids de la dissolution filtrée;
K est le poids du carbonate de baryte obtenu.

M. Bunsen signale encore les petites causes d'erreur qui entachent son procédé et qui se manifestent toujours en sens contraire, de sorte qu'elles se compensent réciproquement. Une première erreur provient du carbonate de baryte, qui n'est pas absolument insoluble dans l'eau pure ou dans l'eau contenant du sel ammoniac. Une autre réside dans le peu de créatine que l'urine renferme et qui se transforme en chlorure de sarkosine et d'ammoniaque, quand on la chauffe à 200° avec une dissolution ammoniacale de chlorure de baryum.

M. Bunsen ajoute que cette méthode permet à une seule personne de faire 8 à 10 dosages d'urine dans l'espace d'un jour et demi.

223. — Oxydation de l'acide urique au moyen du ferricyanure de potassium; par M. Schlieper (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVII, p. 214).

La note de M. Mercer sur le rôle oxydant du prussiate rouge en présence de la potasse, et dont nous avons rendu compte dans l'*Annuaire de chimie*, 1848, p. 330, a donné à M. Schlieper l'idée d'appliquer cette propriété à l'étude de la constitution de l'acide urique; dans un premier travail (*Annuaire de chimie*, 1846, p. 401), M. Schlieper a décomposé l'acide urique en alloxane et en urée, au moyen du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique; aujourd'hui il fait voir que sous l'influence de la potasse et du prussiate rouge, l'acide urique se transforme en allantoïne et acide carbonique; il faut pour cela procéder avec quelques précautions, sinon on obtient plusieurs autres corps qui ne sont que des produits secondaires.

Voici comment on a opéré : Dans une dissolution formée de 4 à 5 litres d'eau et de 150 grammes d'acide urique, on introduisit, tour à tour, de la potasse et du prussiate rouge, jusqu'à ce que tout l'acide urique fût décomposé; cette opération exigeait 615 grammes de prussiate rouge et 308 grammes de potasse caustique; ces nombres correspondent sensiblement à 1 équivalent d'acide urique, 2 équivalents de prussiate rouge et 6 équivalents de potasse.

Cette première opération terminée, on ajoute à la liqueur alcaline de l'acide nitrique, de manière toutefois à ne pas la neutraliser; il se dégage des torrents d'acide carbonique. Bientôt après, la dissolution se colore en rouge, se trouble et dépose une petite quantité d'un corps léger, floconneux, d'un rouge brique; en même temps l'allantoïne commence à se séparer, mais la séparation ne s'effectue complétement qu'au bout de 8 à 10 jours.

Quand l'allantoïne et le corps rouge ont été séparés, on ajoute un excès d'acide nitrique et on précipite le cyanure rouge excédant par de l'acétate de plomb; l'excès d'acide nitrique n'agit pas sur le ferrocyanure de plomb, tandis qu'il empêche la précipitation d'un sel de plomb à acide organique; on précipite ensuite le nitrate de plomb par du sulfate de potasse et on neutralise par la potasse; la liqueur ne renferme donc plus dès lors que du nitrate de potasse et un sel de potasse à acide organique; on éloigne le premier presque entièrement par évaporation et cristallisation; l'alcool en précipite le reste

avec un peu de *lantanurate de potasse*, dont nous parlerons plus loin. On y rencontre également du nitrate d'urée, mais ces deux substances, ainsi que le corps rouge, sont en trop petite quantité pour pouvoir être considérées comme provenant de la décomposition directe de l'acide urique.

Les seuls produits en quantité notable, sont l'allantoïne et l'acide carbonique, et comme d'après ce qui a été dit plus haut, l'opération a exigé 2 équivalents de prussiate rouge, il s'ensuit que l'acide urique a fixé 2 équivalents d'oxygène; on se rendra donc aisément compte de la décomposition

$$\underbrace{C^{10}Az^4H^4O^6}_{\text{Acide urique.}} + O^2 + 2HO = 2(\underbrace{C^4Az^2H^3O^3}_{\text{Allantoïne.}}) + 2CO^2.$$

L'excès de potasse qu'on a dû employer a servi, d'un côté, à maintenir en dissolution l'allantoïne formée; d'un autre côté, à favoriser la réaction. Si on chauffait, l'allantoïne se décomposerait, comme on sait, en acide oxalique et en ammoniaque.

Mais si on ne prend pas les précautions que nous venons de mentionner, on rencontre, parmi les produits de décomposition, plusieurs autres corps que nous allons examiner maintenant.

Si, au lieu d'éviter une élévation de température, on concentre au contraire la liqueur alcaline, mais en partie neutralisée par l'acide sulfurique, il se dégage constamment une odeur ammoniacale; et si ensuite on ajoute de l'alcool, il se précipite du sulfate de potasse et du prussiate jaune, et la liqueur, qui devient visqueuse par évaporation et qui est incristallisable, contient un sel à acide organique que l'alcool absolu précipite en flocons blancs déliquescents. Pour l'analyse, M. Schlieper a uni cet acide avec de l'oxyde de plomb, et il est ainsi arrivé à la formule $C^6Az^2H^4O^6$, qui représente un acide nouveau qu'il appelle *acide lantanurique*, et comme cet acide est toujours accompagné d'un peu d'urée, M. Schlieper le fait dériver d'un acide peu stable : $C^8Az^4H^8O^8$.

$$\underbrace{C^8Az^4H^8O^8}_{\text{Acide hypothétique}} = \underbrace{C^6Az^2H^4O^6}_{\text{Acide lantanurique.}} + \underbrace{C^2Az^2H^4O^2}_{\text{Urée.}}.$$

Cet acide hypothétique se formerait lui-même par l'union de 2 atomes d'allantoïne s'unissant avec 2 atomes d'eau.

Lantanurate acide de potasse 2 ($C^6Az^2H^4O^6$) KO + 4 aq. — Ce sel a été extrait de la liqueur qui provenait de la décomposition de l'acide urique; pour l'obtenir on ajoute, à la dissolution concentrée, de l'alcool jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler, et on abandonne au repos; peu à peu il se dépose des croûtes cristallines; de temps en temps on ajoute un peu d'alcool, ce qui hâte la cristallisation.

Le bi-lantanurate de potasse cristallise en croûtes dures formées de tables blanches et brillantes. Il est soluble dans 9 à 10 parties d'eau froide, mais il est encore plus soluble dans l'eau chaude. Il est insoluble dans l'alcool concentré. L'acétate de plomb ne le précipite pas, mais quand on ajoute de l'alcool ou de l'ammoniaque, il se forme un précipité. Le nitrate d'argent le précipite aussi en présence de l'ammoniaque. Ce précipité est une poudre blanche à laquelle M. Schlieper attribue la formule $C^6Az^2HO^3$,AgO, quand elle a été séchée à 100°.

M. Schlieper n'a pu décider à quoi il faut attribuer le déficit de 3 atomes d'eau que l'on remarque dans ce sel.

La substance rouge qui accompagne la formation de l'acide lantanurique, n'a pas été étudiée par l'auteur; il se borne à en donner les caractères suivants :

Elle est soluble dans l'eau froide et chaude et dans l'alcool, au même degré que l'allantoïne; elle colore l'eau en jaune foncé, mais la couleur devient claire quand on fait bouillir; par le refroidissement elle dépose une poudre jaune.

La matière rouge est soluble dans la potasse et dans l'ammoniaque, les acides en séparent une portion; quand on fait bouillir avec de la potasse, il se dégage de l'ammoniaque.

A ce travail, M. Schlieper rattache une expérience qu'il a faite avec de l'allantoïne et de la potasse. Quand on dissout de l'allantoïne dans une lessive concentrée de potasse, et qu'on neutralise aussitôt après, on peut, de nouveau, retirer toute l'allantoïne employée. Mais si on abandonne la dissolution alcaline à elle-même, il suffit de deux jours pour que toute l'allantoïne soit détruite. En faisant bouillir il se dégage un peu d'ammoniaque, mais on n'obtient plus d'acide oxalique ainsi que cela aurait dû avoir lieu s'il y avait eu de l'allantoïne dans la liqueur. En sursaturant par l'acide acétique et ajoutant de l'alcool, la liqueur devient laiteuse, et il se sépare, en couche huileuse, un sel de potasse d'un acide particulier $C^8Az^4H^8O^8$ que l'auteur appelle *acide hydantoïque*.

On n'a pu réussir à obtenir la combinaison potassique cristallisée. M. Schlieper a déterminé la composition de cet acide au moyen de son sel de plomb qui constitue une poudre blanche, amorphe.

On voit que l'acide hydantoïque dérive de l'allantoïne en fixant de l'eau.

$$\underbrace{C^8Az^4H^6O^6}_{\text{Allantoïne.}} + 2HO = \underbrace{C^8Az^4H^8O^8}_{\text{Acide hydantoïque.}}.$$

M. Schlieper a cherché à isoler cet acide en décomposant son sel de plomb par l'hydrogène sulfuré ; la dissolution qui reste est extrêmement acide ; elle ne cristallise pas, l'alcool la précipite en masse grumeuse, qui ne tarde pas à se liquéfier en absorbant l'humidité. Avec la potasse et à froid, elle dégage de l'ammoniaque ; et, quand on fait évaporer la liqueur, il se dépose des flocons analogues au mycomélinate d'ammoniaque. L'eau de baryte et celle de chaux ne précipitent pas, mais quand on ajoute de l'alcool il se dépose des flocons blancs que l'eau dissout. Avec l'ammoniaque et le nitrate d'argent, il se produit un précipité qui se dissout en partie à chaud.

Toutes ces réactions et surtout la dernière prouvent que l'acide hydantoïque s'est altéré pendant l'évaporation. M. Schlieper s'en est en effet assuré par l'analyse.

224.—Sur l'éther cyanique et le cyanurate de méthylène ; par M. Wurtz (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 368, et t. XXVII, p. 241).

Ces recherches, qui ont offert tout récemment à M. Wurtz des résultats nouveaux et importants, seront sans doute exposées dans un travail d'ensemble. Nous préférons attendre cette publication complète pour en présenter une analyse détaillée.

225. — Sur les produits de décomposition de l'éther cyanhydrique ; par MM. Kolbe et Frankland (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 269).

Dans ses diverses tentatives pour isoler le cacodyle, M. Bunsen insiste spécialement sur deux points importants. Quand on veut, au moyen d'un métal, dégager un radical organique de sa combinaison liquide, d'abord la réduction doit s'opérer à une température inférieure au point d'ébullition du corps à décomposer, et en-

suite la combinaison métallique, qui va prendre naissance, ne doit pas être insoluble dans le radical à isoler.

L'action décomposante que le potassium exerce sur l'éther cyanhydrique, jointe à la solubilité du cyanure de potassium dans le liquide ambiant, semblait réaliser les deux conditions indiquées; en effet, en mettant cette expérience à exécution les auteurs ont observé que pendant toute la durée de la réaction, le potassium conservait une surface parfaitement métallique, et il se dégageait un gaz inflammable à odeur légèrement éthérée qu'ils prenaient d'abord pour de l'éthyle.

MM. Kolbe et Frankland ont opéré la décomposition dans un appareil particulier; cet appareil consistait dans un ballon fermé par un bouchon percé de deux trous; l'un de ces trous reçoit une sorte de pipette à pointe recourbée par le bas; cet instrument, destiné à recevoir l'éther cyanhydrique, pouvait être fermé à volonté au moyen d'un robinet qu'on adaptait à sa branche supérieure, recourbée; la décomposition s'opérait dans le ballon, et le gaz se dégageait à travers le tube placé dans l'autre trou du bouchon; ce tube s'engageait sous une cloche qu'on avait remplie d'eau bouillie.

Les premières gouttes d'éther qui tombent sur le potassium déterminent une réaction très-vive; on perd les premières portions de gaz pour laver le ballon, et, quand on s'est assuré que tout l'air est chassé, on introduit le tube de dégagement sous la cloche.

Quand l'opération est terminée, on laisse reposer le gaz sur l'eau, pendant quelques heures et même pendant un jour, pour donner à l'eau le temps d'absorber les vapeurs d'éther.

Les analyses de ce gaz et sa densité prouvent que c'est du méthyle C^2H^3; sa densité a été trouvée égale à 1,075.

Le méthyle constitue un gaz incolore, permanent, à 18° au-dessous de zéro; il est insoluble dans l'eau. L'alcool en absorbe 1,13 fois son volume. L'acide sulfurique est sans action, ainsi que le soufre et l'iode.

En contact avec le chlore, et sous l'influence de la lumière diffuse, le gaz méthyle se modifie complétement, en formant de l'acide chlorhydrique; la modification a lieu sans qu'il s'opère de condensation sensible.

Le produit de cette réaction consiste dans un mélange de parties égales d'acide chlorhydrique, et d'un composé isomère avec l'éther chlorhydrique. Cette isomérie est d'autant plus curieuse que ce

gaz possède la même condensation, et par conséquent la même densité que l'éther chlorhydrique; il en diffère cependant par ses autres propriétés. Ainsi, l'éther chlorhydrique se liquéfie à — 12° C., et il cristallise à — 18° C.; tandis que son isomère bien déshydraté reste gazeux même à — 18° C.

Ces deux composés diffèrent encore, quoique d'une manière moins tranchée, par leur solubilité dans l'eau, qui absorbe environ deux fois plus du composé isomère que de l'éther chlorhydrique proprement dit.

L'odeur de ces deux gaz est à peu près la même; leurs flammes sont identiques. En présence d'un excès de chlore et des rayons solaires, le gaz isomérique se transforme dans une substance camphrée, qui est sans doute du chlorure de carbone Cl^3C^2.

Cyanéthine. — Si, de 1 équivalent d'éther cyanhydrique, on retranche 1 équivalent de méthyle, il reste un composé $(C^2Az)C^2H$, qui doit évidemment se trouver dans la masse visqueuse, jaune, qui reste dans le ballon quand on prépare le méthyle. Cependant, les auteurs n'ont pu réussir, jusqu'ici, à isoler ce composé; ils ont, au contraire, obtenu une combinaison qui n'a aucune espèce de rapport avec la matière en question.

En traitant le résidu jaune par l'eau froide, on lui enlève d'abord son cyanure de potassium et le reste d'éther cyanhydrique; l'eau chaude dissout entièrement le résidu, et, par le refroidissement, la dissolution dépose de petites lamelles nacrées qui possèdent la composition de l'éther cyanhydrique $C^2AzC^4H^5$, mais qui en diffèrent par toutes leurs propriétés.

Ainsi, ce corps cristallisé se dissout facilement dans tous les acides, et produit des sels bien cristallisés, solubles dans l'eau et dans l'alcool; la potasse, la soude et l'ammoniaque le précipitent de ses combinaisons.

La cyanéthine est donc une base organique, si elle possède la composition en centièmes de l'éther cyanhydrique elle en diffère par son équivalent, qui est le triple de celui de cet éther; sa véritable formule est donc :

$$C^{18}Az^3H^{15}.$$

A l'état pur, cet alcaloïde est une substance blanche, dépourvue d'odeur et de saveur; elle fond à environ 190° C., et bout vers 280° C. en s'altérant légèrement. Sa dissolution aqueuse, chaude,

possède une légère réaction alcaline. La cyanéthine est assez stable; elle peut être bouillie avec une lessive de potasse sans éprouver de décomposition; si ensuite on évapore la liqueur à siccité et qu'on fasse fondre le résidu, la majeure partie de la cyanéthine se sublime sans que le résidu soit noirci.

Les sels de cyanéthine possèdent tous une saveur amère et âpre; ils sont solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *nitrate de cyanéthine* $AzO^5,C^{18}Az^3H^{15},HO$, obtenu en dissolvant la base dans l'acide nitrique faible, cristallise, par l'évaporation lente, en prismes volumineux incolores.

Le sulfate et le chlorhydrate de cyanéthine ne cristallisent pas. L'acétate perd de l'acide acétique, même dans le vide et se transforme en une combinaison basique, insoluble.

Le chlorhydrate est cristallisable en beaux prismes. Le chlocarbodithionate cristallise également.

Avec le bichlorure de platine, le chlorhydrate de cyanéthine produit un sel double très-beau qui se sépare en précipité cristallin, rouge, quand on mêle la dissolution concentrée des deux sels. L'alcool, ou un mélange d'alcool et d'éther le dissolvent aisément; l'eau le dissout moins bien, et l'abandonne ensuite en octaèdres couleur de rubis.

L'analyse a conduit, comme on pouvait le prévoir, à la formule :

$$Cl^2Pt + C^{18}Az^3H^{14} + ClH.$$

Les auteurs n'ont pu réussir à préparer ce composé d'après un procédé différent de celui qui vient d'être indiqué. Ainsi, il ne s'en forme pas, quand, au lieu de verser l'éther cyanhydrique sur le potassium, on projette, au contraire, le potassium dans l'éther; on ne réussit pas mieux en chauffant cet éther avec du cyanure de potassium dans un tube scellé.

226. — Sur deux nouvelles combinaisons de l'acide phosphorique avec l'éther; par M. Voegeli (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXV, p. 282).

Quand on fait séjourner pendant quelque temps le phosphore avec l'acétone ou avec l'éther, il se forme plusieurs combinaisons acides qui renferment du phosphore et de la matière organique; en neutralisant ces acides par de la baryte, M. Zeise, à qui on doit

cette observation, obtint trois sels de baryte différents, dont l'un était insoluble, l'autre se dissolvait peu, et le troisième était très-soluble.

Ce sont ces trois acides que M. Vœgeli a soumis à l'étude; mais il n'a pu arriver à en déterminer la composition.

Le phosphore, qui a servi à la préparation, fut d'abord fondu dans l'eau chaude, puis pulvérisé par l'agitation avec cette même eau; enfin cette poudre fut lavée à différentes reprises avec l'alcool et l'éther. En cet état, on l'introduisit dans un flacon contenant de l'éther rectifié, on l'abandonna ainsi pendant plusieurs jours en agitant fréquemment le flacon; ensuite l'éther ayant été retiré par distillation, on obtint un résidu acide qui, délayé dans l'eau et filtré, fut saturé par l'eau de baryte. Conformément aux indications de M. Zeise, il se forma un précipité floconneux insoluble dans l'eau, et un sel de baryte qui resta en dissolution.

Cette dissolution ne doit pas être concentrée par la chaleur, car elle devient acide. L'opération doit se faire dans le vide; il reste ainsi une masse cristalline qui renferme du phosphore et de la substance organique. La dissolution neutre précipite le nitrate d'argent en jaune, et le précipité ne tarde pas à noircir; avec le nitrate de plomb, il fournit un dépôt soluble dans l'acide acétique.

Action de l'acide phosphorique sur l'éther et l'alcool.—On sait qu'en général l'éther possède fort peu de tendance à s'unir directement avec les acides. L'acide phosphovinique PhO^5,C^4H^5O que nous connaissons a été obtenu par M. Lassaigne en traitant l'alcool absolu par l'acide phosphorique hydraté.

M. Vœgeli a préparé cet acide au moyen de l'éther et de l'acide phosphorique.

L'acide phosphorique glacial se ramollit rapidement en présence de l'éther et produit la combinaison en question; si on ajoute de l'eau à un acide ainsi dilué, il se sépare une portion d'éther sans que l'eau s'échauffe; la dissolution aqueuse produit avec la baryte un sel qui possède tous les caractères que M. Pelouze a assignés au phosphovinate de baryte, et qui, de plus, en possède la composition.

L'acide phosphorique sirupeux réagit sur l'éther avec plus d'énergie que l'acide glacial; il se produit de la chaleur, et si l'on ne refroidit pas soigneusement, le produit devient noir.

Action de l'acide phosphorique anhydre.—Quand on introduit de

l'acide phosphorique anhydre dans de l'éther rectifié, il se dégage beaucoup de chaleur ; l'éther entre en ébullition, même quand on refroidit extérieurement, et l'acide phosphorique, qui s'agglomère au fond, ne se liquéfie qu'au bout de quelque temps. Pour éviter le dégagement de chaleur, on étala l'acide anhydre sous une cloche bien sèche dans laquelle on avait placé un vase plein d'éther; de cette manière, les vapeurs de ce liquide ne s'absorbaient que peu à peu, et l'acide phosphorique devint visqueux, jaune, et la masse laissa dégager de l'éther quand on la chauffait. Mais au bout de 8 à 15 jours, cette masse visqueuse se liquéfia ; elle était insoluble dans l'éther, mais soluble dans l'alcool. 105 grammes d'acide phosphorique anhydre absorbèrent ainsi environ 105 grammes d'éther.

Quand on verse le liquide sirupeux dans l'eau refroidie, il se sépare toujours un peu d'éther, et si l'on neutralise par la baryte, il se forme un précipité de combinaisons barytiques plus ou moins solubles dans l'eau. Les eaux mères évaporées dans le vide ou au bain de sable à 40° C. ou au bain-marie, fournissent dans tous les cas une masse cristalline que les nitrates de plomb et d'argent précipitent peu ; le précipité plombique est soluble dans l'acide acétique.

Cette réaction implique la présence de deux acides ; l'un formant des combinaisons insolubles avec les oxydes de plomb et d'argent ; l'autre formant des combinaisons solubles : le premier est l'acide phosphovinique que nous connaissons ; l'autre un acide du même genre, mais renfermant deux atomes d'éther.

Pour isoler ce dernier acide, le liquide obtenu par l'éther et l'acide phosphorique anhydre fut saturé avec du carbonate de plomb, et la dissolution filtrée fut évaporée soit dans le vide, soit au bain de sable. Pendant ce temps le liquide devint de nouveau acide, et quand on le neutralisa avec du carbonate de plomb, il produisit un précipité insoluble contenant de la substance organique. Mais dans les deux cas il se sépara des groupes cristallins analogues à la théine ; chauffés, ces cristaux fondent et se décomposent en dégageant une odeur agréable. Ils sont très-solubles dans l'eau, et se distinguent de suite du phosphovinate de plomb.

Pour obtenir le plus possible de ce nouvel acide, il faut attendre que l'acide phosphorique anhydre se soit complétement liquéfié, et en même temps il faut éviter toute élévation de température. Dans le cas le plus favorable, le rapport de l'acide phosphorique anhydre

employé est à la quantité de sel de plomb obtenu comme 6 : 1; dans le cas le plus défavorable, ce rapport est comme 20 : 1.

L'analyse de ce sel de plomb a conduit à la formule

$$PhO^5 + 2(C^4H^5O), PbO.$$

Cet acide, que M. Vœgeli appelle *biéthérophosphorique*, se produit également avec l'alcool absolu. En contact avec les vapeurs de ce corps, l'acide phosphorique se liquéfie plus rapidement que par l'éther; l'opération marche plus vite et elle fournit un peu plus de produit.

Le sel de plomb, dont il vient d'être question, possède les propriétés suivantes : l'eau le dissout mieux à chaud qu'à froid; très-soluble dans l'alcool faible, il l'est peu dans l'alcool absolu, à moins que ce ne soit à une température de 40°, alors il se dissout facilement. Si la dissolution s'évapore lentement, elle laisse déposer de belles aiguilles; une dissolution concentrée et chaude l'abandonne en masse cristalline qui rappelle la théine; projetés sur l'eau, ces cristaux possèdent le mouvement gyratoire propre à plusieurs autres sels.

Il fond à 175° C., et en se refroidissant, il se prend en une masse cristalline, rayonnée, qui se dissout presque entièrement dans l'eau. Il est difficile de faire fondre entièrement sans qu'une partie se décompose, car, pour peu qu'on dépasse le point de fusion il se dégage des vapeurs blanches à odeur éthérée.

Le *sel de chaux* $PhO^5 + 2(C^4H^5O),CaO$ a été obtenu de la même manière que le sel de plomb, en neutralisant l'acide phosphorique liquéfié, avec du carbonate de chaux; il a été également préparé par double décomposition au moyen du sel de plomb et du chlorure de calcium en dissolution alcoolique.

Ce sel est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool absolu, mais très-soluble dans l'alcool faible. Sa dissolution aqueuse concentrée l'abandonne, par le refroidissement, en groupes soyeux, analogues au sel de plomb. Dans l'alcool faible, il cristallise en aiguilles.

Chauffé, il se décompose sans fondre et dégage la vapeur odorante déjà signalée; dans cette circonstance il noircit légèrement, tandis que le sel de plomb reste parfaitement blanc.

Les biéthérophosphates de cuivre, de nickel et de magnésie ont

été préparés par double décomposition au moyen du sel de plomb. Tous les trois sont solubles dans l'eau; le sel de nickel cristallise en lames renfermant de l'eau; le sel de cuivre est incristallisable; celui de magnésie cristallise difficilement.

En traitant le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, on obtient l'acide biéthérophosphorique libre, qui constitue un liquide incristallisable.

Il est arrivé plusieurs fois à l'auteur, durant la préparation de l'acide biéthérophosphorique, d'observer l'odeur aromatique que nous avons signalée plus haut; cette odeur est due à de l'éther phosphorique $PhO^5,3(C^4H^5O)$, qu'on peut préparer en quantité suffisante en distillant le biéthérophosphate de plomb à une température qui ne doit pas dépasser 190°. La décomposition commence dès que le sel entre en fusion; il se dégage des vapeurs blanches, pesantes, légèrement empyreumatiques qui se condensent en un liquide limpide.

Ce liquide possède une saveur fade et désagréable; il est sans action sur le tournesol, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

M. Vœgeli n'ayant pu, faute de matières, déterminer le point d'ébullition par les moyens ordinaires, il a eu recours au procédé suivant :

Il prend un tube en U à branches inégales et légèrement convergentes, il ferme la courte branche à la lampe, et il remplit le tube, en partie, avec du mercure; puis il fait bouillir ce liquide jusqu'à ce que l'air soit chassé de la courte branche, et qu'il soit remplacé par du mercure; on introduit ensuite de nouveau du mercure, jusqu'à ce que le niveau dans la branche ouverte soit inférieur, de quelques décimètres, au niveau du mercure dans la branche fermée; on introduit ensuite le liquide dans la branche fermée, et on place le tube dans un bain d'huile; on chauffe, et on observe la température à laquelle les deux colonnes sont de niveau; cette température sera celle du point d'ébullition sous la pression barométrique du moment.

Cette méthode a beaucoup d'inconvénients, de l'aveu même de l'auteur; car rien ne prouve que le thermomètre soit déjà arrivé à la température réelle au moment où les deux colonnes sont de niveau, et comme ce niveau ne se maintient que quelques instants, on ne peut pas attendre que le thermomètre ait encore monté, sous peine d'obtenir une température trop forte. D'ailleurs, un demi-

degré thermométrique amène déjà une différence notable entre les deux niveaux.

Malgré ses imperfections, nous avons cru devoir reproduire cette méthode, qui pourra être utile, quand il s'agit d'obtenir des points d'ébullition approximatifs.

On a observé ainsi, pour le point d'ébullition de l'éther phosphorique, la température de 101°.

Voici l'équation par laquelle l'auteur interprète la formation de l'éther phosphorique au moyen du biéthérophosphate de plomb.

$$2(PhO^5,PbO + 2C^4H^5O) = (PhO^5, C^4H^5O, 2PbO) + PhO^5, 3C^4H^5O.$$

Le sel de plomb fournit les meilleurs résultats; les autres biéthérophosphates donnent toujours des produits variés, et même de l'acide phosphorique.

227.—Sur la stabilité des sulfovinates; par M. Marchand (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIV, p. 122).

Les sulfovinates cristallisés se modifient au bout d'un temps plus ou moins long. Les sulfovinates alcalins se conservent le mieux; douze ans de séjour dans un flacon n'ont pu les modifier.

Le sulfovinate de magnésie a également résisté; le sel de strontiane s'était décomposé le premier. Ses cristaux étaient encore transparents, qu'ils se recouvrirent peu à peu d'un liquide acide qui possédait une agréable odeur vineuse.

Bientôt après, toute la strontiane avait passé à l'état de sulfate.

Après le sulfovinate de strontiane vient celui de baryte, qui se décompose déjà, comme on sait, quand on le fait bouillir dans l'eau.

Le sel de chaux se décompose moins rapidement que les précédents, et même il se conserve parfaitement bien quand il est sec.

Les sulfovinates d'alumine, de sesquioxyde de fer, de protoxyde de manganèse, d'urane, d'oxyde de plomb et d'oxyde d'argent étaient entièrement décomposés.

La liqueur acide ne renfermait point d'huile douce de vin.

Voilà donc de l'acide sulfovinique qui se décompose avec le temps, quoique placé dans les meilleures conditions de stabilité; en présence de ce fait, nous mettrons cet autre fait non moins remarquable de la formation lente de l'acide sulfovinique, constatée par

M. Millon (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 367). Cette opposition d'effets conduit à ces autres oppositions qui prouvent que, dans certains cas, la masse infiniment grande subit la loi des quantités infiniment petites (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 238); de ces oppositions enfin qui amènent le même résultat, qu'on ait employé la voie des actions lentes ou celle des actions énergiques; qu'on ait eu recours à un courant électrique faible pour faire cristalliser un corps, ou à la température énorme des fours à porcelaine.

228. — Sur quelques produits de décomposition de l'aldéhyde; par M. Weidenbusch (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 152).

On sait qu'en présence des alcalis l'aldéhyde brunit, se transforme en résine et développe, en même temps, une odeur très-piquante. M. Liebig, qui a fait cette observation, a trouvé également que la résine d'aldéhyde ne possédait pas une composition constante, mais que ce caractère de l'aldéhyde de se résinifier en présence des alcalis était tellement sensible, qu'il peut être employé comme moyen de constater la présence même de très-petites quantités de ce liquide.

M. Weidenbusch a essayé en vain d'arriver à une connaissance exacte de la composition de cette résine; mais, s'il n'a pas réussi sur ce point, il a obtenu d'autres résultats très-intéressants, parmi lesquels nous en trouvons qui viennent grossir la liste, pour la première fois établie par M. Millon (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 238), des réactions chimiques remarquables par leurs résultats et déterminées par de petites quantités.

La cause de cette inconstance dans la composition de la résine d'aldéhyde tient à une huile volatile qui se forme en même temps que la résine et qui se modifie très-rapidement à l'air, en se transformant dans une résine qui paraît différente de la première; c'est cette huile qui possède l'odeur piquante dont nous avons parlé. Elle est visqueuse, jaune, soluble dans l'alcool et l'éther; peu soluble dans l'eau. L'acide nitrique la transforme immédiatement dans l'état qu'elle n'acquiert que peu à peu à l'air. Elle adhère si intimement à la résine d'aldéhyde, qu'on ne parvient pas à l'enlever, même au bout de plusieurs jours de traitement, dans l'eau bouillante.

La résine constitue une poudre orange soluble comme l'huile qui se forme avec elle. Elle est insoluble dans les alcalis. L'acide

sulfurique la dissout en partie pour l'abandonner quand on ajoute de l'eau. Le chlore la décolore quand elle se trouve en dissolution alcoolique, l'eau en précipite ensuite une poudre blanche qui renferme du chlore.

Les analyses les plus concordantes de cette résine ont donné 76,40 de carbone, 7,97 d'hydrogène et 21,63 d'oxygène.

En même temps que cette résine, il se forme encore de l'acide acétique, de l'acide formique et peut-être de l'acide acétyleux, que M. Weidenbusch ne caractérise pas davantage.

En mettant de l'aldéhyde pure, étendue d'environ la moitié de son volume d'eau, en contact avec une *trace* d'acide sulfurique ou d'acide nitrique, et en refroidissant le vase à zéro, il se sépare au bout de peu de temps des aiguilles, et le liquide surnageant est devenu insoluble dans l'eau. M. Weidenbusch considère ces aiguilles comme identiques avec la modification insoluble du métaaldéhyde.

Le liquide surnageant est une nouvelle modification de l'aldéhyde; l'analyse et la détermination de la densité de sa vapeur s'accordent avec la formule $C^4H^4O^2$.

C'est un liquide limpide, aromatique, d'une saveur caustique, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il bout à 125° sans altération; il devient très-rapidement acide, même en présence de l'eau, et alors il se sépare parfois des cristaux.

La potasse est sans action; mais l'acide sulfurique qui l'a produit le transforme de nouveau en aldéhyde ordinaire; il suffit de le chauffer avec une trace d'acide sulfurique pour opérer cette transformation. L'acide nitrique se comporte de même. Et quand on considère que dans ces actions si opposées il n'y a de variable que la température, on doit admettre que les acides sulfurique et nitrique exercent une influence purement dynamique; ces acides, d'ailleurs, se retrouvent intacts dans le sein du liquide.

M. Weidenbusch n'a pu examiner l'acide qui se produit pendant qu'on abandonne cette modification à elle-même; cependant il peut affirmer que ce n'est pas de l'acide acétique, qu'il ne se produit pas en présence des alcalis ou des corps oxydants, qu'il forme avec la baryte un sel cristallisable très-soluble dans l'eau et qui réduit rapidement les sels d'argent. Ce sel précipite les sels mercureux et mercuriques en blanc.

Quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'aldéhyde aqueuse, le liquide se trouble, et, quand il est bien sa-

turé, il laisse déposer finalement une matière huileuse, limpide. On lave ce produit avec de l'eau, et on le dessèche dans le vide, car il se décompose avec le chlorure de calcium, en formant de l'aldéhyde et du sulfure de calcium.

Cette huile possède une forte odeur alliacée. Peu soluble dans l'eau, elle se dissout très-bien dans l'alcool et l'éther, et se mélange facilement avec les huiles grasses et éthérées. Elle bout à 180°, mais se décompose peu à peu et laisse une matière poisseuse, qui se prend en cristaux par le refroidissement. Sa densité est de 1,134.

M. Weidenbusch attribue à cette huile la formule $C^{12}H^{13}S^{7}$, qu'il considère comme formée de 3 équivalents d'aldéhyde dont l'oxygène a été remplacé par le soufre, unis avec 1 équivalent d'hydrogène sulfuré.

En versant dans cette huile quelques gouttes d'acide sulfurique, elle se prend en cristaux en dégageant de l'hydrogène sulfuré. Un excès d'acide sulfurique dissout ces cristaux, mais l'eau les en sépare de nouveau. L'acide chlorhydrique agit de la même manière.

La formule $C^{12}H^{12}S^{6}$ rend compte du dégagement d'hydrogène sulfuré qu'on observe pendant la formation de ces cristaux. Ce corps est donc à l'aldéhyde ce que le mercaptan est à l'alcool; de là le nom de mercaptan acétylique. Il faut ajouter que tout le soufre de ce corps n'est pas précipité par le nitrate d'argent.

Il cristallise en aiguilles blanches, brillantes, à odeur alliacée, volatiles dès 45°, et se sublimant en masses floconneuses. Elles sont solubles dans l'alcool et l'éther et un peu dans l'eau; elles passent à la distillation avec cette dernière. La dissolution alcoolique les dépose en dendrites.

Ces cristaux sont identiques avec ceux qui se forment quand on distille la combinaison huileuse; ils se produisent encore avec dégagement d'hydrogène sulfuré en exposant à l'air cette même huile saturée d'eau.

Quand on place cette huile sous un verre de montre sur l'acide sulfurique, le verre se tapisse encore de cristaux de mercaptan acétylique.

Le chlore agit sur cette huile comme les acides sulfurique et chlorhydrique; mais avec un excès de chlore ce composé sulfuré disparaît, et il se produit une substance d'une odeur insupportable.

En faisant arriver de l'ammoniaque dans cette huile, il se forme

de la thialdine, en même temps l'odeur se transforme dans celle de l'aldéhyde ammoniacale.

La potasse et l'ammoniaque sont sans action sur le mercaptan acétylique.

Avec l'acide nitrique, il se produit une vive effervescence. Une dissolution alcoolique de ce corps forme, avec une dissolution alcoolique de nitrate d'argent, un précipité blanc qui change vite de couleur. Chauffé, il diminue considérablement de volume en déposant du sulfure d'argent. Il se dépose de sa dissolution alcoolique bouillante en lames nacrées.

Un essai préalable ayant prouvé que ce corps renferme les éléments de l'acide nitrique, M. Weidenbusch l'a analysé de la manière suivante :

La matière fut dissoute dans l'eau, puis précipitée par un léger excès de baryte. L'oxyde d'argent, ainsi déplacé, fut transformé en chlorure d'argent et pesé. Le liquide filtré renfermait donc du nitrate de baryte et un excès de baryte qu'on élimina par un courant d'acide carbonique; la baryte restant en dissolution fut ensuite dosée à l'état de sulfate, et par le résultat de ce dosage, on arriva à calculer l'acide nitrique.

L'ensemble des analyses a conduit à la formule

$$C^{12}H^{12}S^{6} + 2(AzO^{5},AgO)$$

qui, simplifiée, peut se représenter par

$$C^{6}H^{6}S^{3} + AzO^{5},AgO.$$

Néanmoins, ses propriétés militent en faveur de la première formule.

Cette combinaison se présente en poudre tendre et cristalline; son odeur est celle du mercaptan acétylique. Chauffée, elle laisse dégager des vapeurs nitreuses en noircissant. Distillée avec des alcalis, elle abandonne du mercaptan acétylique. L'alcool absolu ne la dissout qu'à l'ébullition; elle est soluble dans l'alcool aqueux.

229. — Sur la chloracétamide et la chlocarbéthamide; par M. Gerhardt (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 116 et 238.) — **Même sujet;** par M. Malaguti (*Ibid.*, p. 188).

Ces deux substances que M. Malaguti avait crues distinctes sont

identiques à la chlocarbéthamide : qu'elle soit préparée par le gaz ammoniac ou par l'ammoniaque liquide, la chlocarbéthamide renferme, suivant M. Gerhardt :

$$C^4Cl^3O^2, AzH^2.$$

230. — Sur la préparation du chloroforme; par MM. Larocque et Huraut (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XIII, p. 97). — **Même sujet;** par M. Goderin (*Ibid.*, p. 101). — **Même sujet;** par M. Kessler (*Ibid.*, p. 161).

La préparation du chloroforme appartient maintenant à l'industrie, et les trois articles que nous signalons intéressent surtout au point de vue de la fabrication. Nous nous contenterons de les signaler en reproduisant néanmoins les indications de MM. Larocque et Huraut, qui ont mis à la portée de toutes les pharmacies un procédé de préparation simple et économique.

On prend 35 à 40 litres d'eau que l'on place dans le bain-marie d'un alambic; on porte cette eau à la température de 40° environ, puis on y délaye d'abord 5 kilogrammes de chaux vive, préalablement délitée, et 10 kilogrammes de chlorure de chaux du commerce; on y verse ensuite 1 litre $\frac{1}{2}$ d'alcool à 85°; puis, lorsque le mélange est opéré, on porte, le plus promptement possible, à l'ébullition l'eau de la cucurbite. Au bout de quelques minutes, le chapiteau s'échauffe, et lorsque la chaleur a atteint l'extrémité du col, on ralentit le feu; bientôt la distillation marche rapidement et se continue d'elle-même jusqu'à la fin de l'opération. On sépare alors le chloroforme par les moyens ordinaires; seulement, au lieu de distiller, comme le recommande M. Soubeiran, les liqueurs qui surnagent le chloroforme, on les conserve pour une opération subséquente que l'on pratique immédiatement. Pour cela, on introduit de nouveau dans le bain-marie, sans rien enlever de ce qui s'y trouve, 10 litres d'eau, puis lorsque la température du liquide est redescendue à 40° environ, on y ajoute 5 kilogrammes de chaux et 10 kilogrammes de chlorure. Le tout étant mélangé avec soin, on verse la liqueur de laquelle on a séparé le chloroforme, additionnée d'un litre seulement d'alcool, on agite et on termine l'opération de la manière indiquée ci-dessus. Avec un alambic d'une capacité suffisante, on peut recommencer une troisième, une quatrième distillation, en employant les mêmes doses de substances et en opérant comme il est dit pour

la deuxième opération. Le chloroforme obtenu est purifié par des lavages à l'eau, employé en petite quantité, et par une distillation ménagée, après l'avoir agité à plusieurs reprises avec du chlorure de calcium fondu. A la rigueur, on peut se dispenser de l'emploi du chlorure de calcium en distillant au bain-marie le chloroforme bien lavé.

En pratiquant ainsi quatre opérations successives, on a obtenu avec 4 litres $\frac{1}{2}$ ou 3 kilogrammes 825 grammes d'alcool à 85°

De la 1re distillation	.....	550 gr. de	chloroforme.
2e »		640 gr. de	»
3e »		700 gr. de	»
4e »		730 gr. de	»

231. — Note sur de nouveaux dérivés de l'iodoforme; par M. Saint-Evre (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 533).

Lorsqu'on fait passer, à refus, un courant de cyanogène dans une solution alcoolique d'iodoforme, la liqueur s'échauffe, puis prend une teinte violette de plus en plus prononcée. En l'abandonnant ensuite au repos, il ne tarde pas à se déposer des cristaux prismatiques d'un jaune d'or, groupés de manière à présenter l'apparence d'une feuille de vigne. En reprenant la masse par des lavages ménagés à l'alcool froid et étendu, on en retire deux substances différentes, douées, au plus haut degré, de l'éclat métallique, l'une violette, l'autre couleur de l'or vert. La première, soumise à l'analyse, présente la composition de l'iodoforme cyanogénée et correspond à la formule :

$$C^2HI^2, C^2Az.$$

De plus, ces deux substances, et l'iodoforme lui-même, soumis à divers réactifs, tels que l'acide nitrique fumant, la dissolution alcoolique d'ammoniaque et de sulfhydrate ammoniacal, donnent des produits particuliers.

232.—Sur l'alcool absolu; par M. Drinkwater (*Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXXII, p. 123).

L'auteur ayant entrepris une série d'expériences pour déterminer

la quantité relative d'alcool anhydre renfermée dans l'eau-de-vie ou *l'esprit-preuve*, qui sert de base au prélèvement de l'impôt dans son pays, a trouvé pour résultat de l'alcool absolu, une densité de 0,7946 et 0,7947 à 10° C., ce qui s'accorde assez bien avec la détermination de Rudberg adoptée par M. Gay-Lussac et autres, savoir, 0,7947 à 15°. Mais en traitant cet alcool par divers procédés qu'on trouve détaillés dans son mémoire, il est arrivé à croire qu'il est probable que le nombre 0,79381 exprimait approximativement la densité de l'alcool à 10° C.

C'est en partant de cette détermination qu'il établit d'abord la composition de l'esprit-preuve anglais qui se compose, en poids, de 100 d'alcool absolu, et 103,09 d'eau, et en volumes, 100 d'alcool pour 81,82 d'eau, et qui possède une densité de 0,91984.

L'auteur donne une table de la quantité d'alcool absolu contenu dans les mélanges d'eau et d'alcool sous différentes densités.

Quantité d'alcool p. 100 en poids.	Poids spécifique du mélange à 10°.
0,5	0,99905
1,0	0,99813
2,0	0,99629
3,0	0,99454
4,0	0,99283
5,0	0,99121
6,0	0,98963
7,0	0,98813
8,0	0,98668
9,0	0,98527
10,0	0,98389

233. — Action de l'acide nitrique sur l'huile de pomme de terre ; par M. Wilhelm Hofmann (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 374).

On met dans une cornue 30 grammes d'acide nitrique concentré et 10 grammes d'acide nitrique ordinaire, on y ajoute 10 grammes de nitrate d'urée, et l'on agite de temps en temps pendant 10 minutes. On y verse ensuite 40 grammes d'huile de pomme de terre, et l'on chauffe peu à peu (lorsqu'on opère sur une plus grande quantité, l'action est tumultueuse, et l'on n'obtient que peu ou point

de produit). Les produits distillent et se condensent dans le récipient entouré d'eau froide. A la fin de la distillation, on trouve dans le récipient deux couches distinctes : on y ajoute de l'eau distillée, on agite et on laisse les couches se reformer. On décante alors la couche inférieure à l'aide d'un entonnoir, et l'on enlève la couche supérieure avec une pipette. On verse cette dernière dans une cornue et l'on distille. Le point d'ébullition est d'abord à 110°; lorsque le thermomètre est monté à 148°, il reste stationnaire ; on change de récipient, et ce n'est que le produit recueilli dès lors que l'on conserve. On distille ce dernier produit encore une ou deux fois, en séparant toujours les liquides qui distillent au-dessous de 148°.

C'est de cette manière que M. Hofmann a obtenu une liqueur huileuse, incolore, d'une odeur particulière qui rappelle un peu celle des punaises, d'une saveur sucrée, brûlante et laissant un arrière-goût très-désagréable. Elle est soluble dans l'éther et dans l'alcool, ce dernier l'abandonne quand on ajoute de l'eau. Elle brûle avec une flamme blanche, légèrement bordée de vert. Sa densité est de 0,994 à 10°.

La comparaison des résultats obtenus par l'analyse avec ceux du calcul ne laisse aucun doute sur la nature du produit de l'action de l'acide nitrique sur l'huile de pomme de terre. Le mode de préparation, les propriétés et la composition indiquent que cette substance est du nitrate d'amylène (ou éther nitrique de l'huile de pomme de terre).

$$AzO^5, C^{10}H^{11}O.$$

234.— Sur l'existence de deux nouveaux corps de la série amylique ; par M. O. Henry fils (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XIV, p. 247).

Bisulfure d'amyle. — Si l'on distille environ volumes égaux de sulfoamylate de potasse cristallisé et de bisulfure de potassium très-concentré, on obtient pour résultat de l'eau et un liquide jaunâtre, huileux, plus léger que l'eau et dégageant une odeur forte et pénétrante. Ce produit est le *bisulfure d'amyle.*

Le bisulfure d'amyle, distillé deux ou trois fois sur du chlorure de calcium fondu, donne deux produits : le premier bout de 210 à 240°, il est légèrement coloré en jaune ; le second bout de 240 à

260°, et se présente sous la forme d'un liquide d'une belle couleur jaune; tous deux possèdent l'odeur mentionnée plus haut.

La densité du bisulfure d'amyle bouillant de 240 à 260 est de 0,918 à une température de 18 à 20°; il a pour formule :

$$C^{10}H^{11}S^{2}.$$

Il est bon d'opérer dans une cornue d'une capacité trois ou quatre fois aussi grande que le volume du mélange de sulfoamylate de potasse et de bisulfure de potassium, car la distillation se fait avec un grand boursouflement.

Sulfocyanure d'amyle. — Si on prend environ volumes égaux de sulfoamylate de potasse et de sulfocyanure de potassium, tous deux cristallisés, qu'on les mélange bien intimement et qu'on les introduise dans une grande cornue munie d'un récipient refroidi, absolument comme le produit précédent, on obtient, après avoir chauffé le mélange, de l'eau et un liquide huileux, blanc jaunâtre, plus léger que l'eau et exhalant une odeur pénétrante et alliacée, quoique moins forte que celle du produit précédent: c'est le *sulfocyanure d'amyle.* Mis en digestion à plusieurs reprises, sur du chlorure de calcium fondu, et distillé, il donne un liquide incolore, très-fluide, qui commence à bouillir à 170° et monte jusqu'à 260°. La partie bouillant entre 195° et 210°, qui est la plus abondante, a été soumise à l'analyse; elle contenait

$$C^{10}H^{11}S, C^{2}AzS.$$

La deuxième portion, passée à la distillation, et mise de nouveau en digestion sur du chlorure de calcium fondu, a donné un produit incolore bouillant entre 200 et 240°, possédant une odeur analogue à celle du premier produit, quoique moins désagréable; la densité de ce liquide était de 0,905 à 20°.

Ces deux composés, traités par l'acide nitrique, donnent l'acide *sulfosulfamylique* de M. Gerathewoll. (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 441.)

235. — Sur l'œnanthol et ses produits de décomposition; par M. Tilley (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXVII, p. 105).

Les résultats que M. Williamson (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 253) a obtenus en traitant l'œnanthol par la potasse, sont complétés par ceux de M. Tilley, qui a, en outre, examiné les produits de décomposition de ce corps sous l'influence d'autres réactifs.

En versant, goutte à goutte, de l'œnanthol dans de l'acide nitrique concentré, il se produit une réaction énergique, et il se dégage de l'acide œnanthylique et caprique et du nitracrol. Le résidu de la cornue se compose d'un mélange des acides nitrique, oxalique, caprique et œnanthylique.

Le nitracrol a été obtenu pour la première fois par M. Redtenbacher en décomposant l'acide choloïdique par l'acide nitrique (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 721); préparé au moyen de l'œnanthol, il est contenu dans le récipient avec plusieurs acides dont on le sépare au moyen de l'eau ; en effet les acides surnagent celle-ci en couche huileuse, tandis que le nitracrol, peu soluble, tombe au fond.

M. Tilley a préparé, avec ce corps, le cholacrol de M. Redtenbacher. Il a vu aussi qu'en traitant le nitracrol par la potasse, le liquide jaunit et il se forme une huile pesante et des cristaux qu'il considère comme le nitracrolate de potasse.

Les acides œnanthylique et caprique se séparent par la baryte. L'œnanthylate de baryte cristallise en tables disposées parfois en groupes soyeux. Quand il ne dépose plus de cristaux ayant cet aspect, on décante la liqueur, qui produit cette fois des faisceaux de petits prismes qui constituent le caprate de baryte.

La circonstance de la formation de l'acide caprique pendant qu'on oxyde l'œnanthol par l'acide nitrique avait fait espérer à M. Tilley de trouver le *caprol* parmi les produits de la distillation de l'huile de ricin ; mais c'était en vain ; d'ailleurs la formation d'acide oxalique rend parfaitement compte de l'origine de l'acide caprique pendant l'oxydation de l'œnanthol par l'acide nitrique

$$C^{14}H^{14}O^{2} + 7O = C^{12}H^{12}O^{4} + C^{2}O^{3} + 2HO.$$

La potasse fondante transforme l'œnanthol en acide œnanthylique avec dégagement d'hydrogène. Il s'en forme encore avec la potasse aqueuse, mais indépendamment de cela il se produit, d'après M. Williamson, un corps volatil plus carboné que l'acide œnanthylique.

En faisant séjourner 1 partie d'œnanthol sur 5 à 6 parties d'hydrate de potasse et en chauffant ensuite à 120° C., le liquide s'épaissit; si au bout de 24 heures on ajoute beaucoup d'eau, il se sépare une huile qu'on purifie en la distillant avec de l'eau; cette huile,

qui distille très-lentement, est incolore à l'état pur; de plus, elle possède une odeur de citron. Elle bout à 220° en se décomposant; elle fixe un peu d'eau sans se dissoudre dans ce liquide. L'alcool et l'éther la dissolvent en toute proportion; elle brûle avec une flamme peu fuligineuse.

La composition de ce corps s'accorde avec la formule

$$C^{14}H^{14}O.$$

M. Tilley rapproche ce corps de l'essence d'amandes amères, et par conséquent, il l'appelle hydrure d'œnanthyle.

Pour en établir la constitution, il l'a soumis à l'action de différents oxydants; le produit a toujours été de l'acide œnanthylique.

En le chauffant avec de la potasse, il se dégage de l'hydrogène, et il se forme de l'acide œnanthylique et un corps résineux.

Sulfite d'œnanthol et d'ammoniaque, $SO^2, C^{14}H^{13}O + SO^2, AzH^4O$. — Cette combinaison est l'homologue de celle que M. Redtenbacher a obtenue au moyen de l'aldélyde acétique. (Voy. plus bas.)

On dissout l'œnanthol ammoniacal dans de l'alcool concentré, et on y dirige un courant d'acide sulfureux; il se précipite aussitôt une poudre cristalline, composée de petits prismes brillants, qui se décomposent quand on fait bouillir leur dissolution; cette décomposition a encore lieu quand on abandonne ce liquide à lui-même, elle se produit plus rapidement en présence des acides.

Chauffé sur la lame de platine, ce sel fond, dégage des vapeurs blanches, noircit et brûle avec flamme en dégageant une odeur d'œnanthol.

236. — Sur la constitution chimique des acides volatils à 4 équivalents d'oxygène et sur celle des nitriles; par MM. Kolbe et Frankland (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 288).

MM. Kolbe et Frankland publient aujourd'hui le travail complet qu'ils avaient annoncé l'année dernière et dont nous avons rendu compte dans l'*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 220.

Les cyanhydrates d'éthyle, de méthyle et d'amyle qui ont servi à leurs recherches ont été obtenus par la distillation sèche d'un mélange formé de cyanure de potassium et du sulfovinate de l'alcool, correspondant.

Les sulfovinates eux-mêmes furent préparés en mêlant les alcools avec 2 équivalents d'acide sulfurique, neutralisant la dissolution avec du carbonate de chaux et précipitant par du carbonate de potasse la liqueur filtrée qui en résulte. Si elles renferment un petit excès de carbonate de potasse, ces dissolutions peuvent être évaporées et même chauffées à l'ébullition sans éprouver de décomposition.

Le cyanure de méthyle qui se produit ainsi par la distillation sèche renferme toujours du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque. Mis en contact avec du chlorure de calcium fondu, il se produit une masse brune, visqueuse, qui abandonne, pour peu qu'on chauffe, du cyanhydrate de méthyle, sous la forme d'un liquide léger et limpide, dont l'odeur pénétrante rappelle celle des poissons pourris. Au bout de quelque temps de séjour, ce liquide brunit, ce qui provient sans doute de l'acide cyanhydrique qu'il renferme.

Pour faire réagir convenablement la potasse sur les cyanhydrates et pour éviter autant que possible des pertes, les auteurs se sont servis du réfrigérant de M. Liebig, à l'extrémité inférieure duquel ils adaptèrent le ballon dans lequel devait se passer la réaction : les vapeurs qui se dégagent entrent dans le tube bien refroidi, s'y condensent et restent dans le ballon.

Pendant toute la durée de l'opération, il se dégageait beaucoup d'ammoniaque; le résidu renfermait de l'acétate de potasse.

Nous avons déjà parlé dans le précédent *Annuaire*, du cyanhydrate d'éthyle; de même que MM. Dumas, Malaguti et Leblanc, MM. Kolbe et Frankland se sont assurés que l'éther cyanhydrique pur est dépourvu de propriétés toxiques. Sa densité est de 0,7889 à 12° C.

Traité par la potasse, cet éther se transforme, comme on sait, en acide métacétique; au surplus, les auteurs s'en sont assurés en examinant les sels de baryte, d'argent et de plomb.

Le métacétate de plomb ne paraît pas susceptible de cristalliser; il se dessèche et constitue une masse gommeuse.

Le cyanhydrate d'amyle, se prépare comme les précédents, on le purifie en le lavant avec de l'eau et rectifiant sur du chlorure de calcium; il constitue un liquide limpide de 0,8061 de densité à 20° C.; il possède une odeur moins désagréable que celle de l'éther cyanhydrique et il est aussi moins soluble dans l'eau. Il bout à 146° C. La densité de sa vapeur est, par l'expérience = 3,333, par le calcul = 3,351.

L'acide caprique qu'on prépare avec cet éther a été obtenu comme l'acide métacétique ; cependant les auteurs recommandent de faire usage d'une dissolution alcoolique de potasse ; la réaction s'opère plus promptement.

Les auteurs ont examiné le sel d'argent de cet acide, ils l'ont obtenu en belles lamelles cristallines.

Le caprate de baryte a été soumis à un seul dosage.

Tous les résultats analytiques obtenus par les auteurs s'accordent avec ceux que d'autres chimistes ont obtenus avec ces sels.

237. — Sur les acides gras du beurre de coco ; par M. Goergey (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 290).

Ce travail confirme pleinement les recherches de M. Fehling, d'après lesquelles le beurre de coco renferme de l'acide caproïque $C^{12}H^{12}O^4$, de l'acide caprylique $C^{16}H^{16}O^4$, de l'acide caprique $C^{20}H^{20}O^4$ et de l'acide laurostéarique $C^{24}H^{24}O^4$; nous avons parlé du premier mémoire qui a été publié à ce sujet dans l'*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 537. M. Goergey a encore reconnu dans cette graisse la présence de l'acide myristique $C^{28}H^{28}O^4$ et de l'acide palmitique $C^{32}H^{32}O^4$; mais il n'a pu obtenir l'acide cocinique $C^{22}H^{22}O^4$ de M. Saint-Evre (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 286).

L'huile de coco qui a servi aux présentes recherches était blanchâtre et de la consistance de la graisse de porc ; elle possédait une odeur particulière que M. Fehling attribue à l'acide caproïque. Elle rougit le tournesol et elle maintient sa réaction acide, même après plusieurs traitements par l'eau bouillante ; elle fond entre 14 et 15° C.

La saponification fut opérée avec de la potasse faible dans un alambic en cuivre ; on fit bouillir jusqu'à ce que le mélange fût devenu entièrement soluble dans l'eau.

Après le refroidissement, on décomposa le savon par l'acide sulfurique faible ; on fit distiller, en ayant soin de remplacer, de temps à autre, l'eau qui s'était évaporée.

Au commencement, l'eau passe trouble ; plus tard elle est limpide, mais elle entraîne un corps gras.

Cependant le produit de la distillation est loin de renfermer exclusivement les acides les plus volatils, car on y rencontre souvent de l'acide palmitique $C^{32}H^{32}O^4$, de même que le résidu de l'alambic peut renfermer de l'acide caproïque $C^{12}H^{12}O^4$.

Pour réduire de suite, sous un petit volume, les acides provenant de la distillation, on neutralisa le liquide par la potasse, et après l'avoir évaporé convenablement, on précipita par le sel marin.

Après l'avoir traité par l'acide sulfurique, le savon se recouvrit d'un mélange d'acides gras plus ou moins volatils, renfermant des acides onctueux. Mais l'eau, contenant de l'acide sulfurique, renfermait elle-même encore des acides gras que l'auteur considère comme de l'acide butyrique, sans toutefois s'en être assuré autrement que par l'odorat.

Après avoir essayé les différents modes de séparation connus, tels que la distillation fractionnée pour les acides volatils, ou, pour les acides fixes, la différence de fusibilité, ce qui n'est plus possible depuis les travaux de M. Gottlieb (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 494), ou bien encore les cristallisations dans l'alcool, l'auteur a dû s'arrêter définitivement au procédé indiqué dans le temps par M. Redtenbacher (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 490), qui consiste à se servir de la solubilité différente des sels de baryte de ces acides gras. Les sels, à partir de l'acide caprylique, ont été obtenus en saturant les acides par l'eau de baryte; quant à ceux à équivalent plus élevé, vu leur insolubilité, on les a préparés à chaud par double décomposition, au moyen du sel ammonique et du chlorure de baryum; on filtre dès que la précipitation est faite. Si la dissolution se trouble au sortir du filtre, on peut conclure immédiatement à la présence de l'acide laurostéarique; si au contraire le trouble ne se manifeste qu'au bout de quelques instants, on est en droit de soupçonner la présence de l'acide caprique.

Si ces deux acides se trouvent ensemble dans la dissolution, on observe alors en quelque sorte deux cristallisations, séparées par un temps d'arrêt durant lequel la dissolution paraît limpide.

Il arrive parfois que les acides onctueux renferment encore de l'acide caprylique; c'est ce qu'on reconnaît quand on concentre rapidement la dissolution provenant de la décomposition des sels ammoniacaux par le chlorure de baryum; dans ce cas, le liquide concentré possède un aspect savonneux, louche, provenant du caprylate d'ammoniaque qui a, en grande partie, échappé à la décomposition.

La purification des sels de baryte de ces acides est très-pénible, et on est obligé d'opérer avec de très-grandes masses d'eau.

Caprate de baryte, $C^{20}H^{19}O^{3},BaO$. — Ce sel que M. Lerch nous a

bien fait connaître (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 355) se sépare de sa dissolution en poudre cristalline, blanche. Quand on concentre le liquide jusqu'à pellicule, le sel se dépose en dendrites. Il est sans odeur ni saveur, et ne se laisse pas mouiller par l'eau, semblable en ceci, aux sels de baryte des autres acides gras. Il est soluble dans l'alcool.

Acide caprique, $C^{20}H^{20}O^{4}$. — En décomposant le caprate de baryte par l'acide tartrique, l'acide caprique se sépare en couche huileuse jaunâtre. On le lave à l'eau chaude et on le laisse refroidir sur l'eau de lavage.

Cet acide fond à 30° C. Il est assez soluble dans l'eau bouillante, mais il s'en sépare complétement en petites lamelles par le refroidissement.

M. Goergey a encore analysé le sel d'argent de cet acide. Ce sel est soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante; en se refroidissant, cette dernière le dépose en aiguilles. L'huile de coco renferme très-peu d'acide caprique.

Laurostéarate de baryte, $C^{24}H^{23}O^{3},BaO$. — Nous avons déjà parlé de sa préparation; il cristallise en flocons. La dissolution alcoolique le dépose en pâte cristalline.

Acide laurostéarique, $C^{24}H^{24}O^{4}$. — L'auteur a constaté les indications de M. Sthamer (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 541) avec cette différence toutefois que cet acide cristallise dans l'alcool concentré, quand on refroidit à zéro.

L'acide laurostéarique constitue l'élément principal de l'huile de coco que M. Goergey a examinée.

Éther laurostéarique, $C^{24}H^{23}O^{3},C^{4}H^{5}O$. — Il se prépare comme les autres éthers gras; il se sépare en grande partie avant même que le liquide alcoolique soit saturé de gaz chlorhydrique. L'eau achève la séparation. On le lave d'abord avec une dissolution de carbonate de soude, ensuite avec de l'eau et on le sèche sur du chlorure de calcium.

A la température ordinaire, cet éther constitue une huile limpide, incolore, visqueuse, d'une odeur de fruit et d'une saveur fade. A 20° C., sa densité est de 0,86. A 10° au-dessous de zéro, il se prend en masse solide; son point d'ébullition est constant à 264°. La densité de sa vapeur a été trouvée égale à 7,9; le calcul suppose 8,4.

M. Goergey a encore obtenu de l'acide myristique et de l'acide

palmitique qu'il se propose d'étudier plus tard. Il discute ensuite les résultats obtenus par M. Saint-Evre, et il incline à penser que l'acide cocinique n'était qu'un mélange d'acide caprique et d'acide laurostéarique. Il a, en effet, obtenu un sel de baryte qui possédait sensiblement l'équivalent du cocinate de baryte; mais en procédant par des cristallisations réitérées, il est parvenu à en retirer du caprate et du laurostéarate de baryte.

Les acides gras solides se séparent d'ailleurs en général quand on refroidit considérablement leurs dissolutions alcooliques étendues; de cette manière on obtient une première cristallisation qui possède toujours 1 équivalent beaucoup plus élevé que celui du mélange.

En appliquant ce procédé à l'acide laurostéarique, l'auteur n'a observé aucune différence, et la première cristallisation possédait absolument le même point de fusion de 43° que les dernières.

238. — Préparation de l'acide formique; par M. Cloez (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. IV, p. 306).

On prend 500 grammes de fécule et 2000 grammes de peroxyde de manganèse pulvérisé; le tout est jeté dans la chaudière d'un alambic d'une contenance de 25 à 30 litres, après avoir bien opéré le mélange des deux substances. On verse ensuite 1 litre d'eau sur ces matières, on agite, et l'on ajoute deux kilogrammes d'acide sulfurique étendu de 2 litres d'eau. On chauffe à 100° pour établir la réaction. Avec moins d'eau, l'effervescence est plus faible, et la distillation se fait mieux. Lorsque le récipient contient 1 litre de liquide acide, on ajoute au résidu 1 litre d'eau bouillante, et l'on maintient ainsi dans l'alambic les proportions d'eau constantes. On recueille ainsi jusqu'à 12 ou 15 litres d'un liquide très-acide dans lequel on peut évaluer, suivant M. Cloëz, la proportion d'acide formique monohydraté à 412 grammes.

239. — Sur la composition du butyrate de cuivre; par M. Liès (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 321).

Le butyrate de cuivre isomorphe de l'acétate présente également, suivant l'auteur, une composition correspondante, et doit être représentée par :

$$C^8H^7O^3, CuO, HO.$$

240. — Sur une combinaison d'acide butyrique et d'arsenic, par M. Wœhler (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVIII, p. 127).

En distillant un mélange sec de parties égales de butyrate de potasse et d'acide arsénieux, M. Wœhler obtint un produit formé de deux liquides; l'un, le supérieur, était acide et presque incolore; l'inférieur, coloré en noir par l'arsenic, ne se mêlait pas au premier; il possédait une odeur de cacodyle. La production de ces liquides était accompagnée d'un abondant dégagement de gaz fétides, et il se réduisit beaucoup d'arsenic.

En agitant le produit de la distillation avec de l'eau et en distillant de nouveau, il se dégageait un liquide huileux, incolore et se colorant à l'air.

Ce liquide possédait une odeur repoussante; sa flamme était blanche et arsénicale, mais elle ne se produisit pas spontanément à l'air. Traité par l'acide nitrique, ce corps contracte une odeur extrêmement irritante.

Le liquide aqueux qui accompagnait ce corps huileux en contenait beaucoup en dissolution; le bichlorure de mercure le précipitait en blanc, en même temps l'odeur cacodylique disparut pour faire place à une odeur de butyrone. A chaud, ce précipité se dissolvait pour se séparer en petits cristaux par le refroidissement.

En mettant le liquide avec les cristaux en contact avec du zinc et de l'acide chlorhydrique, l'odeur cacodylique apparut de nouveau, l'hydrogène qui se dégageait produisait à l'air d'épaisses vapeurs blanches; par la distillation de ce mélange, il se dégagea une huile incolore, à odeur repoussante; il fumait à l'air sans s'y enflammer.

M. Wœhler fait observer que l'acide butyrique employé à ces recherches provenait de la décomposion de l'éther butyrique par la potasse, après que l'éther eut été soumis à une ébullition prolongée pour éloigner l'acide acétique qu'il pouvait renfermer.

Dans cette expérience, il se forme donc ou du cacodyle ou le composé butyrique qui lui correspond.

241. — Sur le valérate de zinc; par M. Wittstein (*Repertorium für die Pharmacie*, 3e série, t. I, p. 189).

Le valérate de zinc, qu'on obtient en évaporant sa dissolution et celui qu'on prépare par double décomposition, est ordinairement

anhydre. Si l'on délaye dans de l'eau du carbonate de zinc récemment précipité, de manière à obtenir une bouillie liquide et qu'on y ajoute la quantité d'acide valérique exigée par le calcul, le carbonate se décompose au bout de peu de temps, la masse contient du valérate de zinc. On la dessèche à 50°.

Le sel sec possède l'aspect extérieur du valérate anhydre ; cependant il retient de l'eau qui se dégage peu à peu à 100°; le sel se fond et se concrète en une masse résineuse anhydre.

M. Wittstein a dosé l'eau et l'oxyde de zinc de ce sel; d'après les résultats qu'il a obtenus, il représente ce valérate par la formule :

$$C^{10}H^{9}O^{3}, ZnO + 12HO.$$

Une partie de ce sel se dissout dans 44 parties d'eau. Le valérate anhydre exige, au contraire, 90 parties d'eau pour se dissoudre.

242. — Sur de nouveaux corps chlorés; par M. Saint-Evre (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 437).

L'extrait beaucoup trop abrégé des *Comptes rendus* nous oblige à attendre de nouveaux détails pour donner une idée de ce travail, dont nous avons déjà fait connaître quelques résultats (voy. *Annuaire de Chimie*, 1848, p. 259).

243. — Sur l'amiduline; par M. Schultze (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIV, p. 178).

Lorsqu'on traite la fécule par l'eau et l'acide sulfurique, qu'on cesse de faire bouillir dès que la fécule est dissoute et qu'on neutralise par le carbonate de chaux, la liqueur dépose, au bout de quelques jours, des flocons blancs qui possèdent la composition de l'amidon, mais qui s'en distinguent par leurs propriétés intermédiaires entre la fécule et la dextrine.

Cette substance, que M. Schultze appelle amiduline, est en effet soluble dans l'eau et produit avec l'iode la réaction bleue caractéristique. Elle se distingue par là de l'inuline; de plus, elle ne se transforme pas, comme cette dernière, en sucre quand on la fait bouillir dans l'eau.

Outre sa solubilité dans l'eau, qui la différencie de la fécule, elle

possède encore la propriété de dévier à droite les rayons de lumière polarisée. De plus ses dissolutions sont sans influence sur l'eau de chaux ou de baryte.

244. — Préparation d'un tissu idio-électrique; par M. Meynier (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 44).

L'auteur a découvert un tissu idio-électrique explosif comme le fulmi-coton, et qui fournit, quand on le frictionne, une grande abondance d'électricité résineuse. Un carré de 5 à 6 centimètres de côté communique à un disque métallique d'électrophore assez d'électricité pour donner une étincelle de plusieurs centimètres de long. M. Meynier a eu l'idée d'appliquer son tissu à l'hygiène et à la médecine; il annonce que des médecins de Marseille l'ont déjà employé avec succès dans un grand nombre de cas de névralgies ou maladies nerveuses.

Pour préparer ce tissu, on fait un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique monohydratés dans la proportion de 5 parties du premier et de 3 parties du second en volume. On plonge dans ce mélange un tissu de coton, de lin ou de chanvre (il faut 15 parties en poids de mélange pour 1 de tissu;) on l'y laisse pendant une heure, puis on l'exprime pour en retirer le plus d'acide possible; enfin, on le lave avec de l'eau ordinaire. Mais comme l'expérience a fait voir qu'il est de la dernière importance qu'il ne reste pas d'acide sulfurique dans le tissu, au sortir du bain d'eau, on plonge le tissu dans une dissolution faible d'ammoniaque qui sature les deux acides restant dans le tissu. Au sortir de la dissolution alcaline, on lave de nouveau à l'eau ordinaire; puis enfin, pour saturer le peu d'ammoniaque qui pourrait rester, mais surtout pour exalter les propriétés électriques et combustibles du tissu, on le plonge dans une eau faiblement acidulée avec de l'acide nitrique pur, ou tout au moins exempt d'acide sulfurique qu'il contient presque toujours.

245. — Emploi du chlore pour purifier le sucre de betterave brut (*Archiv der Pharmacie*, t. CVI, p. 319).

On dissout le sucre brut dans une quantité d'eau suffisante et on y dirige du chlore lavé jusqu'à ce que, à l'aide d'un essai, on reconnaisse que l'odeur et la saveur de betterave aient disparu. On

neutralise avec du carbonate de soude l'acide chlorhydrique formé, il se produit un peu de chlorure de sodium qui peut, d'après l'auteur, rester sans aucun inconvénient avec le sucre.

Ce procédé doit se prêter surtout à la préparation du sucre candi au moyen du résidu provenant de la fabrication du sucre en pains.

246. — Emploi de l'ammoniaque dans la fabrication du sucre de betterave; par M. Maquet (*Archiv der Pharmacie*, t. CVI, p. 320).

On obtient, d'après l'auteur, une quantité plus considérable de sucre cristallisable, quand on ajoute à la pulpe de betterave et avant de l'introduire dans la presse, de l'ammoniaque en quantité suffisante pour neutraliser les acides qui se trouvent dans les betteraves ou qui ont pu se former pendant la macération. Pour 27500 kilogrammes de betteraves, M. Maquet emploie 5 kilogrammes d'ammoniaque liquide à 10 pour 100.

247. — Sur l'acide mellitique; par MM. Erdmann et Marchand (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 129). — **Sur l'acide mellitique et ses produits de décomposition;** par M. Schwarz (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 46).

L'acide mellitique a été examiné, pour la première fois, par MM. Liebig et Wœhler; ils lui ont attribué la formule C^4O^3. L'analyse du mellitate d'argent a prouvé que ce sel est anhydre.

D'autres analyses faites plus tard par MM. Pelouze et Liebig ont fourni des résultats qui sont en contradiction avec ceux-ci. D'après ces chimistes le mellitate d'argent séché dans le vide renferme 1 équivalent d'eau qui ne se dégage qu'à 180°.

Il résulte de ces données contradictoires, une incertitude que MM. Erdmann et Marchand ont cherché à faire disparaître en étudiant quelques mellitates.

Le travail de M. Schwarz porte spécialement sur les produits de décomposition de l'acide mellitique; cependant il y est question de quelques mellitates; les observations consignées à cet égard par M. Schwarz, confirment celles de MM. Erdmann et Marchand, d'autant mieux que ces recherches ont été entreprises indépendamment l'une de l'autre.

Ces trois chimistes ont constaté qu'en préparant le mellitate d'argent ou de plomb, au moyen du mellitate d'ammoniaque et du ni-

trate d'argent, il se produit toujours un sel d'argent ou un sel de plomb ammoniacal qu'il est difficile de purifier, et si on essaye d'en extraire l'acide en décomposant ce sel par l'hydrogène sulfuré, on obtient un mellitate acide d'ammoniaque au lieu de l'acide mellitique.

Pour éviter cette intervention de l'ammoniaque, MM. Erdmann et Marchand préparent les mellitates métalliques insolubles en précipitant les dissolutions neutres des oxydes par de l'acide mellitique. M. Schwarz arrive au même résultat en versant la dissolution de mellitate d'ammoniaque, goutte à goutte, dans un grand excès de nitrate d'argent.

Le *mellitate d'argent* est formé de tables carrées, microscopiques; il retient fortement de petites quantités d'eau hygroscopique; à l'état pur il peut être chauffé à 200° sans se colorer, mais quand il renferme de l'ammoniaque, il devient violet.

Les trois chimistes ont analysé ce sel; ils ont trouvé qu'il est anhydre et par conséquent qu'il s'accorde avec la formule C^4O^3,AgO, que MM. Wœhler et Liebig en ont donnée.

Le *mellitate neutre d'ammoniaque* C^4O^3,AzH^4O+3HO se conserve parfois indéfiniment, d'autres fois il s'effleurit, et M. Wœhler a observé les deux états se manifester sur un même cristal; les cristaux effleuris ne renferment plus que 1 équivalent d'eau.

Quand on verse de l'ammoniaque dans une dissolution de ce sel, il se précipite aussitôt en poudre fine se réunissant peu à peu en cristaux bien définis qui sont, d'après MM. Erdmann et Marchand, les mêmes que les précédents.

Trimellitate d'ammoniaque $3(C^4O^3)AzH^4O+6HO$. — En précipitant du sulfate de cuivre par le mellitate neutre d'ammoniaque et en décomposant par l'hydrogène sulfuré le précipité bien lavé, MM. Erdmann et Marchand ont obtenu une dissolution qui, après évaporation, dépose le sel acide en question sous forme de prismes rhomboïdaux de 122°.

C'est ce sel qui doit, d'après M. Wœhler, se former par la décomposition de l'acide euchroïque à 200° en présence de l'eau.

Le *mellitate neutre de potasse* $C^4O^3,KO+3aq.$ est extrêmement efflorescent; il est isomorphe avec le mellitate d'ammoniaque; ses cristaux constituent des prismes rhomboïdaux de 114°.

Mellitate acide $3(C^4O^3)2KO+9aq.$ — Si on verse de l'acide mellitique dans une dissolution concentrée de mellitate neutre de

potasse, il se précipite une poudre cristalline qui, dissoute dans l'eau, se dépose en cristaux larges et nacrés.

Le *mellitate de soude* peut être obtenu avec des quantités d'eau différentes. Les dissolutions froides l'abandonnent en grands prismes obliques, striés; leur formule est $C^4O^3,NaO + 6aq$. Dans une dissolution chaude, il se dépose des aiguilles de $C^4O^3,NaO + 4aq$.

Le *sel de baryte* $C^4O^3,BaO + aq$. a été obtenu par M. Schwarz, par voie de double décomposition; il se sépare en masse gélatineuse qui se prend peu à peu en écailles cristallines. On peut l'obtenir en aiguilles, quand on opère avec des dissolutions très-étendues. Il se brûle très-difficilement.

Il renferme 1 atome d'eau qu'il ne perd qu'à 330°. On l'obtient parfois mélangé avec du mellitate acide.

Mellitate de cuivre. — Quand on précipite un sel neutre de cuivre avec du mellitate de potasse, il se sépare un mellitate de cuivre contenant de la potasse qu'on ne peut enlever qu'avec beaucoup de peine.

Quand on mêle à froid de l'acide mellitique avec de l'acétate de cuivre, il se forme à un certain degré de concentration une gelée épaisse de couleur bleu de ciel, et il se sépare de l'acide acétique. En exprimant cette gelée, elle devient blanche pour devenir bleue par la dessiccation.

Quand on abandonne cette gelée à elle-même, il se forme à la température ordinaire de petits cristaux qui grossissent peu à peu et qui sont composés d'après la formule $3(C^4O^3)2CuO + 12aq$.

En versant l'acide mellitique dans de l'acétate de cuivre bouillant, le mellitate de cuivre se précipite en flocons qui deviennent cristallins, par les lavages, en perdant de l'acide mellitique; le résidu est un sel neutre se représentant par

$$C^4O^3,CuO + 4aq.$$

Mellitate de cuivre ammoniacal $4(C^4O^3) + 3(CuO,HO) + AzH^3,HO + 15HO$. — C'est ce sel qui a servi à la préparation du trimellitate d'ammoniaque décrit plus haut.

Il constitue de beaux petits cristaux bleu de ciel.

La liqueur dans laquelle ce sel s'est déposé, renferme encore de l'acide mellitique. En y ajoutant de l'ammoniaque, il se précipite un sel vert clair, basique, renfermant de l'ammoniaque et même

de l'acide sulfurique, si l'on a opéré avec le sulfate de cuivre; ni l'un ni l'autre ne peuvent être enlevés par les lavages.

D'après MM. Erdmann et Marchand, ce précipité n'est qu'un mélange.

M. Schwarz a fait de vains efforts pour préparer l'éther mellitique; MM. Erdmann et Marchand n'ont pas réussi non plus, mais ils ont obtenu l'acide éthéro-mellitique, en faisant bouillir de l'acide mellitique contenant un peu d'acide sulfurique avec de l'alcool absolu; ils ont opéré dans un ballon disposé de manière que l'alcool qui se volatilisait, pût retomber dans le ballon. Au bout de quelque temps d'ébullition, on neutralisa avec de la baryte, ensuite on exposa la liqueur filtrée, à l'air, pour éloigner l'excès de baryte employée. En évaporant le liquide filtré, dans le vide, il resta une masse gommeuse très-soluble dans l'eau et tournoyant à la surface de ce liquide de la même manière que le butyrate de baryte. La dissolution ne précipite pas les sels métalliques.

Les résultats analytiques diffèrent un peu de la formule

$$2(C^4O^3) + C^4H^5O, BaO.$$

Quand on chauffe ce sel à 100°, il se décompose en partie; traité ensuite par l'eau, il abandonne du carbonate de baryte parfaitement soluble dans l'acide chlorhydrique, ce qui prouve bien que ce sel ne renfermait pas de sulfovinate de baryte.

Produits de décomposition de l'acide mellitique. — Ce travail est dû, en entier, à M. Schwarz. Ce chimiste commence par soumettre la formule de l'acide euchroïque à une révision. Une quinzaine de combustions qu'il en a faites ne l'ont conduit à d'autre résultat qu'à confirmer la formule $C^{12}AzO^6 + 2HO$, que M. Wœhler en avait donnée.

Voici comment M. Schwarz prépare l'acide euchroïque. Il chauffe le mellitate d'ammoniaque, à feu nu, dans une capsule de porcelaine spacieuse, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque et jusqu'à ce que le sel se soit transformé en une poudre jaune pâle; il fait ensuite digérer cette masse avec un peu d'eau à 30 ou 40°, il filtre et il laisse tomber immédiatement le liquide dans de l'acide chlorhydrique assez concentré. Le résidu de paramide recueilli sur le filtre, traité de nouveau par un peu d'eau tiède, puis par l'acide chlorhydrique donne une nouvelle portion d'acide euchroïque. On

continue cette opération tant qu'on obtient de cet acide, qui doit être lavé avec de l'eau froide, pour l'exprimer ensuite et le faire cristalliser, à différentes reprises, dans de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique étendu pour le débarrasser d'une petite quantité d'ammoniaque qu'il retient avec énergie. Les eaux mères, qui, outre le sel ammoniac, renferment encore de l'acide euchroïque, sont évaporées à siccité et la masse est dissoute dans l'ammoniaque puis chauffée à l'ébullition, pour transformer l'acide euchroïque en acide mellitique que l'on peut utiliser de nouveau.

M. Schwarz a encore analysé l'euchroate d'argent séché à 200°; cette analyse a également confirmé la formule de l'acide euchroïque. Il est assez difficile d'obtenir des euchroates purs; presque toujours ils renferment des sels acides et même des mellitates. L'euchroate de baryte est surtout dans ce cas. En versant, goutte à goutte, de l'eau de baryte dans une dissolution chaude d'acide euchroïque, on obtient un précipité jaune pâle dont la composition s'accorde assez bien avec la formule

$$C^{12}AzO^{6},BaO + HO.$$

Le sel de plomb qu'on connaît déjà possède la même formule.

Paramide. — Dans la préparation de l'acide euchroïque, nous avons dit, d'après M. Schwarz, qu'il faut employer de l'eau à 30-40° pour extraire le résidu provenant de la décomposition du mellitate d'ammoniaque par la chaleur ; jusqu'ici on s'était servi d'eau froide. M. Schwarz emploie l'eau tiède parce que, par ce moyen, on obtient plus d'acide euchroïque et beaucoup moins de paramide.

Les analyses que M. Schwarz a faites avec la paramide confirment la formule $C^{8}AzHO^{4}$ que M. Wœhler attribue à ce corps.

On connaît l'action de la paramide sur l'eau et les alcalis sous l'influence d'une température élevée ; M. Schwarz ajoute que M. Wœhler a constaté plus tard qu'en faisant bouillir la paramide avec de l'acétate de plomb, elle se transforme en acétate d'ammoniaque et en mellitate de plomb.

En mettant la paramide en contact avec l'ammoniaque caustique, elle jaunit, se gonfle beaucoup et se dissout partiellement.

Si on laisse tomber cette dissolution dans l'acide chlorhydrique, il se précipite un corps blanc, pulvérulent, formé d'aiguilles microscopiques ; il est soluble dans l'eau chaude et s'en sépare par le re-

froidissement. Avec le zinc métallique il produit la coloration bleue caractéristique de l'acide euchroïque.

Ce corps est un acide que M. Schwarz appelle *acide paramidique*. Il est soluble dans l'ammoniaque; l'acide chlorhydrique le précipite de nouveau. Si l'on chauffe la dissolution ammoniacale, ou si on l'abandonne à elle-même, on n'y trouve plus, au bout de quelque temps, que du mellitate.

La formule la plus vraisemblable qu'on puisse déduire des analyses de M. Schwarz est : $C^{24}Az^{3}H^{5}O^{14}$, qui fait supposer que 2 équivalents d'acide euchroïque ont fixé les éléments de l'ammoniaque à 2 équivalents d'eau.

M. Schwarz n'a pu établir la véritable nature de l'euchrone, ce corps qui se produit quand on fait agir le zinc sur l'acide euchroïque et que M. Wœhler considère comme se formant par une fixation d'hydrogène de la même manière que l'indigo blanc ou l'hydroquinone verte.

L'auteur n'a pas réussi à préparer ce corps en soumettant l'acide euchroïque à l'action réductrice de l'hydrogène sulfuré, de l'acide sulfureux, des dithionites et des arsénites, de l'alloxantine, de l'hydroquinone, etc.

Aux deux modes de formation de l'euchrone que M. Wœhler a fait connaître et qui sont l'action du zinc et celle du protoxyde de fer, M. Schwarz ajoute l'action du fluide galvanique. Dans ce cas, le platine qui sert de pôle positif se recouvre d'une couche bleue d'euchrone qui s'oppose à toute décomposition ultérieure, du moment qu'elle est devenue assez considérable pour interrompre la conductibilité du platine.

248. — Sur les combinaisons euxanthiques et les produits de l'action du chlore sur l'acide citrique; par M. A. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 33).

L'auteur propose de remplacer les deux formules de l'acide euxanthique $C^{40}H^{16}O^{21}$ et de l'euxanthone $C^{13}H^{4}O^{4}$ par les deux suivantes :

Acide euxanthique..... $C^{21}H^{9}O^{11}$
Euxanthone..... $C^{20}H^{6}O^{6}$.

L'euxanthone se déduit alors de l'acide euxanthique par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide euxanthique.}}{C^{21}H^{9}O^{11}} = \underset{\text{Euxanthone.}}{C^{20}H^{6}O^{6}} + CO^{2} + 3HO.$$

En effet, il ne se produirait que de l'acide carbonique, de l'eau et de l'euxanthone dans la distillation de l'acide euxanthique, et les nombres analytiques obtenus par M. Laurent, confirmeraient les changements de notation qu'il propose.

Quant aux indications qu'il fournit pour les produits chlorés, découverts par M. Plantamour, elles sont moins précises et ne reposent sur aucun résultat d'expérience.

249. — Différences entre l'acide lactique du sucre et celui retiré de la chair musculaire; par M. Engelhardt (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 359).

Il a été longuement question de ces deux acides dans l'*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 279 et p. 403. Depuis, M. Engelhardt a reconnu entre ces deux acides des différences qui établissent une véritable isomérie.

Ces deux acides n'ont que peu de caractères communs : ils sont solubles tous les deux dans l'eau, l'alcool et l'éther; ils ne cristallisent pas. L'hydrogène sulfuré les déplace de leur combinaison avec le zinc; leurs sels de soude paraissent identiques ainsi que leurs sels d'étain.

Voici maintenant les différences, et pour éviter les répétitions nous désignerons : l'acide lactique de la chair musculaire par *a*, et l'acide du sucre par *b*.

Ils constituent avec d'autres bases des sels qui ne renferment pas les mêmes proportions d'eau.

L'acide *a* forme un sel de chaux cristallisé renfermant 4 équivalents d'eau; le sel de l'acide *b* en renferme 5; quand on fait cristalliser ces sels dans l'alcool ils se déposent tous les deux avec 5 équivalents d'eau; si ensuite on les redissout dans l'eau ils s'en séparent de nouveau avec les proportions d'eau et les propriétés qu'ils avaient primitivement.

Le lactate de chaux *a* retient son eau avec plus de ténacité que celui *b*; mais la solubilité dans l'alcool bouillant et dans l'eau chaude est la même; mais le sel *a* se dissout dans 12,4 parties d'eau froide, tandis que le sel *b* n'exige que 9,5 de ce liquide pour se dissoudre.

Sels de magnésie. — Le lactate *a* est plus soluble dans l'eau et l'alcool que le lactate *b*. Le premier renferme 4 équivalents d'eau, le second n'en renferme que 3.

Sels de zinc. — Les deux lactates diffèrent encore par l'eau ; le lactate *a* en renferme 2 équivalents, le lactate *b* en contient 3. Ce dernier perd rapidement son eau à 100°, le lactate *a*, au contraire, exige 8 à 9 heures pour la perdre complétement. Le premier résiste à une température de 210° ; le lactate *a* se décompose entre 100 et 150°. Celui-ci se dissout dans 2,88 parties d'eau bouillante et dans 5,7 d'eau froide, il se dissout, de plus, dans 2,23 parties d'alcool froid et chaud ; au contraire, le sel *b* est presque insoluble dans l'alcool ; il se dissout dans 6 parties d'eau bouillante et dans 5,8 parties d'eau froide.

Le sel *a* se dépose, de sa dissolution, en petites aiguilles ternes, minces, tandis que le sel *b* forme de longues aiguilles brillantes.

Le lactate *a* de nickel perd ses 3 équivalents d'eau à 100° ; le lactate *b* ne perd le troisième qu'à 130°.

La différence essentielle entre ces deux acides réside dans leurs sels de cuivre. Le lactate *a* cristallise en petites verrues dures, bleu de ciel, tandis que le lactate *b* se sépare en beaux prismes brillants d'un bleu plus foncé. Ce sel se dissout dans 6 parties d'eau froide et dans 2,2 parties d'eau bouillante ; de plus, il se dissout dans 115 parties d'alcool froid et dans 26 parties d'alcool bouillant. Le premier lactate, bien plus soluble dans l'alcool, se dissout dans 1,95 parties d'eau froide, et dans 1,24 d'eau bouillante.

Le sel *b* renferme 2 équivalents d'eau, qu'il perd rapidement sur l'acide sulfurique et sans changer d'aspect. Il se décompose avec ignition entre 200 et 210° en laissant un résidu de cuivre métallique.

Le sel *a* ne perd son eau de cristallisation sur l'acide sulfurique qu'au bout de plusieurs semaines ; en même temps sa couleur bleue se change en brun ; quand il cesse de perdre de son poids, il en perd de nouveau quand on le chauffe à 140°.

M. Engelhardt ne peut pas fixer le nombre des équivalents d'eau de ce sel.

Enfin M. Engelhardt rappelle que dans son *Traité de chimie*, M. Liebig parle d'un sel neutre de zinc qui, dissous dans l'eau, se transformait en sel basique par une addition d'alcool ; ce sel de zinc a été obtenu au moyen de l'acide lactique de la choucroute.

L'auteur a fait toutes sortes d'expériences pour produire un sel

de zinc basique avec l'acide lactique du sucre, il n'a pas réussi; c'est un fait de plus à ajouter aux différences qui viennent d'être signalées entre ces deux espèces d'acide.

250. — Sur le lactate de bismuth; par M. Engelhardt (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 367).

Ce lactate est insoluble dans l'eau, et, par conséquent, on ne peut pas le préparer par double décomposition au moyen du lactate de baryte et du sulfate de bismuth, comme l'auteur avait tenté de le faire. M. Engelhardt avait encore essayé diverses méthodes, mais il s'est arrêté définitivement à la suivante.

On prend de l'acide nitrique que l'on sature aussi bien que possible avec de l'oxyde de bismuth, on ajoute ensuite une dissolution concentrée de lactate de soude, avec la précaution de ne pas mettre un excès de cette dernière; il se forme aussitôt un magma cristallin formé de lactate de bismuth et de nitrate de soude. On dissout ensuite le tout dans très-peu d'eau et on abandonne au repos; il se dépose des croûtes cristallines de lactate de bismuth.

Les eaux mères sont additionnées d'alcool jusqu'à ce qu'elles se troublent; au bout de quelques jours il s'opère un nouveau dépôt identique au précédent.

En adoptant pour l'équivalent du bismuth le nombre 213,2, le lactate de bismuth aura la formule :

$$C^{12}H^{10}O^{10},BiO^{3}.$$

L'eau froide ne dissout que très-peu de ce sel, même à la suite d'un contact prolongé; mais à l'ébullition il s'en dissout une grande quantité. Cependant, par le refroidissement de la liqueur, il ne s'opère aucun dépôt; mais, après le refroidissement, se séparent des croûtes cristallines qui se dissolvent dans très-peu d'eau; beaucoup d'eau trouble cette dissolution.

Il paraît que, par l'ébullition, le lactate de bismuth se transforme en sel acide, en sel neutre et dans la combinaison $C^{12}H^{10}O^{10},2BiO^{3}$ que l'auteur a obtenue en versant goutte à goutte du nitrate de bismuth dans une dissolution, moyennement concentrée, de lactate de soude, toujours maintenue en excès, et en faisant bouillir ensuite pendant quelque temps.

Ce lactate basique est un précipité pulvérulent.

251. — Recherches sur les modifications des acides tartrique et paratartrique par la chaleur; par MM. Laurent et Gerhardt (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 318 et *Publications particulières des auteurs*).

Ces résultats infirment la plupart de ceux qui ont été publiés par M. Frémy, sur le même sujet : les auteurs reconnaissent d'abord : que l'acide tartrique peut se modifier sans rien perdre et par conséquent, sans changer de composition. Que l'on prenne, par exemple, 1 gramme d'acide tartrique et qu'on le chauffe avec précaution de manière à le faire entrer en fusion, sans dépasser ce point, l'acide sera modifié et n'aura pas perdu 1 millième de son poids. Le produit sera un mélange de deux acides isomères de l'acide tartrique.

L'un de ces acides confondu par M. Frémy avec l'acide tartrique non modifié possède la même capacité de saturation; les auteurs l'appellent acide *métatartrique :* l'autre acide, isomère de l'acide tartrique, constitue des sels neutres qui ont la composition des bitartrates : MM. Laurent et Gerhardt le nomment *isotartrique.*

Si au lieu de se borner à fondre l'acide tartrique, on le chauffe tant qu'il se dégage de l'eau, il se convertit en un troisième acide, renfermant tous les éléments de l'acide tartrique, moins 1 équivalent d'eau : ce serait l'acide *isotartridique* qui ne diffère pas, sans doute, de l'acide tartrélique de M. Frémy, mais ce dernier a encore commis une erreur en admettant une différence de composition entre son acide tartrélique, acide déliquescent et l'acide tartrique anhydre insoluble, dernier terme des modifications produites par l'élimination seule de l'eau. L'acide tartrique anhydre et l'acide isotartridique sont isomères suivant l'affirmation de MM. Laurent et Gerhardt.

Voici maintenant quelques détails.

L'acide *métatartrique* s'obtient aisément par la simple fusion de l'acide tartrique : dès que la liquéfaction est complète, on retire l'acide du feu, autrement il se ferait de l'acide isotartrique. Cet acide a l'apparence d'une gomme diaphane, il est fort déliquescent; il donne avec l'ammoniaque et la potasse des sels acides d'une autre forme cristalline et bien plus solubles que les bitartrates correspondants : il ne précipite pas les sels de chaux, et si on le sature par l'ammoniaque, il ne les précipite qu'en solution concentrée et même seulement au bout d'un certain temps : le précipité est soluble dans

beaucoup d'eau et possède une autre forme que le tartrate correspondant.

Le bimétatartrate d'ammoniaque a exactement la même formule que le bitartrate :

$$C^4H^2O^5, AzH^3, HO + C^4H^2O^5, HO$$

et se précipite toujours en petites aiguilles, groupées ensemble, ordinairement renflées par le milieu, tandis que le bitartrate se précipite en lames brillantes, formant des parallélogrammes obliquangles ou des tables hexagonales allongées

Le bimétatartrate de potasse renferme

$$C^4H^2O^5, KO + C^4H^2O^5, HO.$$

Si on le neutralise par la potasse, il se convertit en tartrate neutre.

Le *métatartrate bicalcique* forme tantôt des grains irréguliers et lenticulaires, tantôt de petits prismes dont les deux extrémités ne sont pas symétriques : il présente les états d'hydratation suivants :

$$C^4H^2O^5, CaO, 4HO$$
$$C^4H^2O^5, CaO, HO$$
$$C^4H^2O^5, CaO.$$

Acide isotartrique. — Il se produit lorsqu'on maintient longtemps l'acide tartrique en fusion ; ainsi en prenant 60 grammes d'acide tartrique et en ajoutant 2 à 3 grammes d'eau, on fait fondre le mélange et l'on a soin de renouveler l'eau à mesure qu'elle s'évapore. On agit ainsi durant 1 heure environ et l'on a un mélange d'acides métatartrique et isotartrique. On parviendrait à séparer les deux acides en les convertissant en sels calciques, mais il est préférable, pour obtenir un isotartrate de chaux pur, de faire d'abord de l'isotartridate de cette base.

On prépare donc de l'acide isotartridique, on le dissout dans l'eau froide, puis on le sature par l'ammoniaque. On y verse ensuite de l'acétate de chaux ; les deux liqueurs restent limpides, mais en ajoutant alors de l'alcool goutte à goutte, il se fait un précipité gluant d'isotartridate que l'on sépare et qu'on lave avec l'alcool en le pétrissant avec une baguette de verre ; il se solidifie brusquement et se convertit alors en isotartrate de chaux qui contient à + 160°

$C^8H^4O^{10}$,HO,CaO. C'est la composition du bitartrate de chaux. Sa solution aqueuse est neutre, mais si on la porte à l'ébullition elle devient très-acide et se convertit en métatartrate de chaux.

$$\underset{\text{Isotartrate.}}{C^8H^4O^{10}, HO, CaO} = \underset{\text{Métatartrate.}}{C^4H^2O^5, CaO} + \underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^2O^5, HO.}$$

L'isotartrate de potasse se précipite sous la forme d'une huile, lorsqu'on ajoute à froid de l'acide isotartridique à une solution alcoolique de potasse maintenue en léger excès : il suffit de le laver à l'alcool pour l'avoir pur. Il renferme $C^8H^4O^{10}$,HO,KO. Il est à remarquer que ce sel, qui correspond par sa composition, au bitartrate de potasse, se forme en présence d'un excès de base.

Le sel de cuivre contient.

$$C^8H^4O^{10}, HO, CuO.$$

Il ne paraît pas résulter des recherches de MM. Laurent et Gerhardt qu'ils aient isolé l'acide isotartrique. Toutes ces combinaisons d'ailleurs retournent très-facilement à l'état d'acide tartrique.

L'acide isotartridique dont nous avons exposé plus haut le mode de formation, se convertit en acide isotartrique dès qu'on le met en contact direct avec les bases, mais il donne aisément des sels quand on le verse dans des acétates en solution.

Il précipite ainsi les acétates de chaux et de baryte, sous forme sirupeuse.

L'isotartridate de chaux, qui prend ainsi naissance, est tout à fait insoluble dans l'eau : il renferme :

$$C^8H^3O^9, CaO.$$

Les sels de baryte, de strontiane et de plomb ont la même formule.

L'acide *paratartrique ou racémique* imite les transformations de l'acide tartrique ; de sorte que les indications de M. Frémy doivent aussi être rectifiées sur ce point.

252. — Sur l'eau de quelques tartrates; par M. Berlin (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIV, p. 358).

Les recherches de MM. Dulk, Schaffgotsch, Mitscherlich, Dumas et Piria, sur les tartrates, diffèrent en quelques points sur les proportions d'eau ; M. Berlin a donc repris l'étude de ces sels.

Le *tartrate de potasse neutre* est composé ainsi que l'avaient indiqué MM. Dumas et Piria ; il ne perd son équivalent d'eau qu'à 180°.

Le *tartrate de soude et de potasse* renferme, d'après M. Berlin, 8 équivalents d'eau, ainsi que l'avaient indiqué M. Mitscherlich et M. Fresenius, et non pas 7 comme l'avaient trouvé MM. Dumas et Piria.

L'*émétique*, préparé d'après différentes méthodes, renfermait toujours un équivalent d'eau. A 160° ou 180°, ce sel a perdu 2 équivalents qu'il perd également quand on le maintient longtemps à la température de 130°. De 200° à 220°, il se dégage un troisième équivalent, et la formule du résidu n'est plus que

$$C^8H^4O^8,KO,Sb^2O^3.$$

Émétique d'ammoniaque. — Isomorphe à l'émétique de potasse, comme lui, il renferme 1 équivalent d'eau qui se dégage entre 70° et 80° ; à 100° il s'en perd encore 2 équivalents.

Quand on refroidit brusquement la dissolution saturée de ce sel, on obtient parfois des prismes efflorescents qui perdent, à 100°, 6 équivalents d'eau, dont 1 équivalent provient de l'acide tartrique.

L'*émétique de baryte* contient 5 équivalents d'eau pour 2 équivalents de sel. A 100° il perd 2 équivalents d'eau et 2 autres équivalents à 250°.

L'*émétique d'argent* est anhydre, conformément aux observations de MM. Dumas et Piria.

253. — Sur le tartrate d'antimoine et de strontiane et sur une combinaison de ce sel avec le nitrate de strontiane; par M. F. Kessler (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 361).

Quand on mélange les dissolutions saturées à chaud, d'équivalents égaux d'émétique de potasse et de nitrate de strontiane, on obtient l'émétique de strontiane correspondant à celui de potasse ; cet émétique constitue un précipité cristallin qu'on lave avec de l'eau chaude, dans laquelle ce précipité est presque insoluble.

Pour l'obtenir en cristaux nets, on le traite par une dissolution de nitrate de strontiane, dans laquelle il est plus soluble que dans l'eau pure ; quand la dissolution est opérée, on chauffe peu à peu à 100° ; à cette température, l'émétique de strontiane se dépose en petits prismes sur les parois du vase.

L'analyse de ces prismes a conduit à la formule

$$C^8H^4O^{10},SbO^3 + SrO.$$

La circonstance qui fait que ce tartrate est plus soluble dans une dissolution de nitrate de strontiane que dans l'eau pure, tient à la propriété de ce nitrate de former avec l'émétique de strontiane, une combinaison bien définie; on peut l'obtenir en très-beaux cristaux en faisant digérer pendant longtemps, une dissolution de 1 partie de nitrate de strontiane dans 2 parties d'eau, à une température de 30° à 35° avec un excès d'émétique de strontiane réduit en poudre fine, et en faisant cristalliser à une température de 20°.

Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau ; leur dissolution saturée abandonne, à chaud, de l'émétique de strontiane en cristaux qui ne se redissolvent entièrement qu'en présence d'un excès de nitrate de strontiane.

Les résultats que ce sel double a fournis à l'analyse oscillent entre les formules

$$C^8H^4O^{10},SbO^3,SrO+AzO^5,SrO+11HO \text{ et } C^8H^4O^{10},SbO^3,SrO+AzO^5,SrO+12HO.$$

En plaçant un cristal de cette combinaison dans de l'acide sulfurique concentré, il reste intact tant qu'on opère à froid. En chauffant, ce cristal se dissout avec bruit et il se dégage de l'oxyde de carbone, du protoxyde d'azote, et enfin de l'acide sulfureux; la liqueur ne se colore qu'à la fin.

Si l'on chauffe les cristaux sur la lampe, ils perdent de l'eau, puis ils prennent feu sans noircir et se transforment dans une masse noire, poreuse.

Ces cristaux sont efflorescents, et c'est peut-être à cette circonstance qu'il faut attribuer la quantité d'eau que l'auteur a trouvée pour sa première formule.

Aussi M. Kessler accorde-t-il plus de confiance à la formule qui renferme 12 équivalents d'eau.

254. — Sur l'acide pyrotartrique; par M. Arppe (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 73).

Le peu de données positives que nous possédons sur l'acide pyrotartrique, les divergences qui existent au sujet de sa composition, ont décidé M. Arppe à soumettre cet acide à une étude ap-

profondie; il a pu le faire d'autant mieux qu'il a préparé cet acide par un procédé qui le lui fournissait plus pur et en plus grande abondance que les procédés qu'on avait suivis jusqu'à ce jour.

Au lieu de soumettre l'acide tartrique simplement à la distillation sèche, ce qui fournit au plus 1 pour 100 d'un acide encore impur, M. Arppe s'est servi d'un procédé qui a été décrit pour la première fois par MM. Millon et Reiset (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VIII, p. 280), dans leur mémoire sur les décompositions par le contact. Ces chimistes avaient remarqué qu'en soumettant à la distillation sèche, un mélange d'acide racémique et de pierre ponce, ou un mélange d'acide tartrique et de noir de platine, il se dégageait un liquide presque incolore, se prenant, par évaporation lente, en une masse cristalline d'acide pyrotartrique.

Voici la marche que M. Arppe a suivie. On distille un mélange intime de parties égales d'acide tartrique et de pierre ponce dans une cornue de verre vert; il se dégage de l'acide carbonique, de l'eau, un peu d'acide acétique et une huile empyreumatique qui recouvre le produit de la distillation; la cornue retient une masse brune charbonneuse.

Quand la distillation est terminée, ce qui n'a lieu qu'au bout de 12 heures pour 1 kilogramme d'acide tartrique, on ajoute de l'eau au liquide acide et on sépare l'huile empyreumatique au moyen d'un filtre mouillé; on évapore ensuite à une température modérée et on fait cristalliser. La masse cristalline, qui se dépose, est fortement colorée, son odeur rappelle l'acide acétique et l'huile empyreumatique; après l'avoir exprimée, elle ne possède plus qu'une couleur brunâtre. On peut purifier cet acide impur en l'étendant sur du papier buvard imbibé d'alcool; mais comme on s'expose ainsi à des pertes, M. Arppe préfère étendre l'acide sur plusieurs doubles de papier buvard, de l'entourer de petits vases renfermant de l'alcool et de recouvrir le tout d'une cloche. En se condensant, les vapeurs dissolvent de préférence l'huile empyreumatique et la dissolution colorée est absorbée par le papier. L'acide reste presque intégralement sur le filtre et il est complétement incolore. Pour achever sa purification, on le dissout dans l'eau, et on le fait digérer pendant quelque temps avec de l'acide nitrique, à une température modérée; on évapore et on fait cristalliser, sauf à faire fondre ensuite les cristaux pour chasser l'excès d'acide nitrique.

Il est nécessaire que l'acide pyrotartrique ait déjà acquis un cer-

tain degré de pureté avant de faire intervenir l'acide nitrique; M. Arppe s'est, en effet, assuré que l'acide pyrotartrique pur est inattaquable par ce réactif; tandis que ce même acide impur est complétement détruit.

L'acide pyrotatrique cristallise en prismes longs, tronqués aux sommets; ils appartiennent au système rhomboïdal oblique; à l'état pur, il n'est pas efflorescent. Il possède une saveur acide et fraîche qui rappelle les acides tartrique et citrique; il est sans odeur. A 100°, il fond et dégage des fumées; à 190°, il entre en ébullition, mais peu à peu le thermomètre monte à 220° et l'acide a passé à l'état anhydre. A 20°, une partie d'acide pyrotartrique se dissout dans 1 $\frac{1}{2}$ partie d'eau et la dissolution aqueuse ne se décompose pas à l'ébullition. L'éther et l'alcool dissolvent facilement cet acide; les acides acétique et nitrique bouillants le dissolvent sans l'altérer; l'acide sulfurique le noircit à chaud. Il décompose les carbonates.

La composition, déterminée à l'aide de l'analyse de cet acide et du sel d'argent, a conduit à la formule

$$C^5H^4O^4$$

déjà trouvée par M. Pelouze.

Quand on chauffe cet acide au delà de son point de fusion, il développe une vapeur épaisse, piquante, à odeur acétique; le résidu est devenu incristallisable; il est sans action sur les couleurs végétales; mais quand on le met en présence de l'eau, il repasse, peu à peu, à l'état d'acide pyrotartrique.

N'ayant pu réussir à préparer cet acide anhydre par la simple distillation, M. Arppe l'a préparé en déshydratant l'acide pyrotartrique au moyen de l'acide phosphorique anhydre. Dès qu'on chauffe ce mélange, l'acide pyrotartrique perd son eau et il passe un liquide incolore; la masse brunit peu à peu, ce qui oblige à changer fréquemment de récipient.

Le liquide huileux, qui a passé à la distillation, possède les propriétés suivantes : Il est incolore; vers 40°, il développe une odeur acétique; douceâtre d'abord, sa saveur devient ensuite piquante et enfin acide. Quand on l'avale, cette huile provoque dans le gosier une sensation irritante. Elle est plus dense que l'eau; elle reste liquide à —10°. A 230°, elle entre en ébullition et distille presque sans altération. Elle est neutre; l'alcool la dissout, l'eau précipite cette dissolution, et les gouttes huileuses, qui se séparent ainsi, se

transforment, peu à peu, en acide pyrotartrique cristallisé. Les alcalis hâtent cette transformation.

Il résulte de ces faits que cette huile est de l'acide pyrotartrique anhydre $C^5H^3O^3$, ce qui a été, en effet, confirmé par l'expérience.

Quant aux pyrotartrates que M. Arppe a examinés, l'auteur se borne à indiquer les formules que nous transcrivons.

Sels acides.

$5(C^5H^4O^4) + C^5H^3O^3,CaO + 2HO$
$15(C^5H^4O^4) + 3(C^5H^3O^3)Fe^2O^3 + 3HO$
$3(C^5H^4O^4) + C^5H^3O^3,GO$
$3(C^5H^4O^4) + C^5H^3O^3,NiO$
$C^5H^4O^4 + C^5H^3O^3,BaO + 2HO$
$2(C^5H^4O^4) + 3(C^5H^3O^3,BaO) + 3HO$
$C^5H^4O^4 + C^5H^3O^3,SrO + 2HO$
$C^5H^4O^4 + C^5H^3O^3,KO$
$C^5H^4O^4 + C^5H^3O^3,NaO$
$C^5H^4O^4 + C^5H^3O^3,AzH^4O.$

Sels neutres.

$C^5H^3O^3,AgO + C^5H^3O^3,KO + HO$
$C^5H^3O^3,PbO + C^5H^3O^3,SrO + HO$
$C^5H^3O^3,ZnO + C^5H^3O^3,ZnO + HO$
$3(C^5H^3O^3)Fe^2O^3$
$C^5H^3O^3,NiO + 2HO$
$C^5H^3O^3,PbO + 2HO$
$C^5H^3O^3,MgO + HO$
$C^5O^3O^3,MgO + 4HO$
$C^5H^3O^3,MgO + 6HO$
$C^5H^3O^3,BaO + 2HO$
$C^5H^3O^3,CaO + 2HO$
$C^5H^3O^3,CoO + HO$
$C^5H^3O^3,CoO + 2HO$
$C^5H^3O^3,CoO + 3HO$
$C^5H^3O^3,MnO + HO$
$C^5H^3O^3,MnO + 3HO$
$C^5H^3O^3,CuO + 2HO$
$C^5H^3O^3,NaO + 6HO.$

Sels basiques.

$$2(C^5H^3O^3) + Al^2O^3, HO$$
$$2(C^5H^3O^3) + Fe^2O^3, 5HO$$
$$C^5H^3O^3, Fe^2O^3$$
$$C^5H^3O^3, 9Fe^2O^3 + 10HO$$
$$3(C^5H^3O^3) + 2Fe^2O^3, HO$$
$$C^5H^3O^3, 2CuO + 2HO$$
$$C^5H^3O^3, 2PbO.$$
$$C^5H^3O^3, 2SnO$$
$$C^5H^3O^3, 2ZnO + HO$$
$$3(C^5H^3O^3)2Bi^2O^3 + 2HO$$
$$3(C^5H^3O^3)2U^2O^2 + HO.$$

255. — Sur quelques acides organiques; par M. Kraemer (*Archiv der Pharmacie*, t. CIV, p. 9).

En distillant les fleurs de mille-feuille à la vapeur, M. Kraemer a obtenu une eau odorante, acide, décomposant le carbonate de soude.

Un examen superficiel qu'il en a fait le porte à croire que cet acide est de l'acide métacétique.

Les fleurs de tanaisie (*tanacetum vulgare*), d'arnica, de rose et le groseillier noir lui ont également fourni des eaux distillées acides.

256. — Sur l'acide cafétannique. — Sur l'acide de l'Ilex paraguayensis; par M. Rochleder (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 35 et 39).

Pendant que M. Payen s'occupait de ses recherches sur le café (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 573) et qu'il analysait l'acide cafétannique, M. Rochleder fit de son côté l'analyse de cet acide. Les centièmes obtenus par ce chimiste sont les mêmes que ceux de M. Payen, mais la formule qu'il en déduit est différente. La formule de M. Payen est $C^{14}H^8O^7$; celle de M. Rochleder $C^{16}H^9O^8$.

L'analyse de quelques cafétannates porte maintenant ce chimiste à rejeter la formule qu'il avait adoptée et à accepter celle de M. Payen.

Les sels analysés par M. Rochleder sont ceux de plomb. Voici comment il les a préparés :

On épuise par l'alcool bouillant du café pulvérisé et sec. La liqueur jaune fut précipitée, encore chaude, par une dissolution alcoolique d'acétate de plomb, et ce précipité fut bien lavé à l'alcool. On le délaya ensuite dans l'alcool et on le décomposa par l'hydrogène sulfuré ; la liqueur filtrée, ayant été dépouillée de son hydrogène sulfuré, on la précipita de nouveau par une dissolution alcoolique d'acétate de plomb. On lava le précipité jaune avec de l'alcool et on sécha à 100°.

La composition de ce précipité conduit à la formule

$$C^{42}H^{24}O^{21} + 5PbO,$$

ou ce qui revient au même

$$3(C^{14}H^{8}O^{7}) + 5PbO.$$

M. Rochleder a encore analysé un autre sel de plomb ; il lui a trouvé la formule :

$$C^{42}H^{24}O^{21} + 4PbO = 3(C^{14}H^{8}O^{7}) + 4PbO.$$

Pour l'obtenir, il épuisa le café pulvérisé avec de l'alcool froid très-faible ; il traita ensuite par l'acétate de plomb, comme nous l'avons dit ; seulement il employa des dissolutions aqueuses d'acétate de plomb, et il lava le précipité avec de l'eau froide. M. Rochleder ignore si l'acide cafétannique peut perdre 2 équivalents d'eau sans éprouver de modification. Néanmoins il considère cet acide comme bibasique, se fondant entre autres sur ce fait que M. Payen a obtenu un sel double formé d'acide cafétannique, de caféine et de potasse (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 579).

La composition de l'acide cafétannique est très-rapprochée de celle de la catéchine, qui a pour formule $C^{14}H^{7}O^{7}$; il renferme la même quantité de carbone que l'acide quinique $C^{14}H^{12}O^{12}$.

L'acide cafétannique est donc à l'acide viridique $C^{14}H^{7}O^{8}$ ce que l'acide salicyleux est à l'acide salicylique.

M. Rochleder a retrouvé l'acide cafétannique dans le thé du Paraguay (*Ilex paraguayensis*), dans lequel M. Stenhouse a trouvé de la caféine.

Il en a extrait cet acide en épuisant le thé avec de l'alcool à 40°, en ajoutant à la liqueur jaune une dissolution alcoolique d'acétate de plomb, tant que le précipité possédait une couleur jaune ; le liquide

séparé par filtration fut ensuite précipité complétement par l'acétate de plomb, et le précipité lavé avec l'alcool fut décomposé par l'hydrogène sulfuré; après avoir chassé l'alcool, on versa la liqueur dans une dissolution alcoolique d'acétate de plomb; le précipité lavé avec de l'alcool fut séché à 100°.

L'analyse de ce précipité a conduit à la formule :

$$C^{14}H^{8}O^{7}2PbO.$$

La formule de l'acide est celle de l'acide cafétannique; ses réactions sont d'accord avec ce fait. En effet, la dissolution aqueuse de cet acide est légèrement jaunâtre; elle devient d'un rouge faible par la potasse, la soude et l'ammoniaque. Exposée à l'air avec un excès d'ammoniaque, la liqueur se colore en vert foncé et la couleur devient brune par l'acide acétique. La liqueur acide, brune, fournit, avec l'acétate de plomb, un précipité bleu foncé qui rougit par une addition d'acide sulfurique.

257.— Sur l'identité de l'acide picrique, de l'acide chrysolépique et de l'acide nitrophénisique; par M. Marchand (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIV, p. 91). — **Sur l'acide picrique;** par M. Blumenau (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVII, p. 115).

Il nous semble que l'identité de l'acide picrique et de l'acide chrysolépique a été suffisamment démontrée par l'auteur même de l'acide chrysolépique, M. Schunck (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 293), pour qu'il ne soit plus nécessaire d'y revenir. Cependant M. Marchand, qui ignorait sans doute cette partie du travail de M. Schunck, s'est donné beaucoup de peine pour établir cette identité non contestée.

Il a examiné la forme cristalline de ces acides et leur solubilité dans l'eau ; il y eut identité complète, ainsi qu'on devait s'y attendre

Voici le tableau qu'il donne pour la solubilité :

	100 parties d'eau dissolvent :	
Température.	Acide picrique.	Acide chrysolépique.
+ 5°	0,627	0,626
15°	1,162	1,160
20°	1,230	1,220
22,5°	1,295	1,290
26°	1,380	
77°	3,900	3,880

Les acides concentrés précipitent presque entièrement la dissolution.

A 24°, 100 parties d'eau ont dissous 0,59 de picrate de potasse et 0,60 de chrysolépate.

La forme cristalline de ces deux acides est la même, ce sont des rhomboèdres de 128° 36′, ainsi que M. Mitscherlich l'a établi depuis longtemps pour l'acide picrique.

M. Marchand rappelle à cette occasion que depuis longtemps il a constaté l'identité de l'acide nitrophénisique avec l'acide picrique, tandis que M. Rieckher cherchait tout récemment à prouver le contraire.

M. Blumenau décrit quelques variations que présente l'acide picrique suivant les milieux dans lesquels il est cristallisé. L'eau bouillante le dépose en lamelles minces et opaques, qui deviennent transparentes à l'air chaud et qui, en même temps se colorent en brun; c'est là la transparence et la couleur que possédait l'acide cristallisé dans l'alcool.

La dissolution éthérée de cet acide le dépose, par évaporation lente, en cristaux bruns, transparents, de la forme décrite par M. Mitscherlich, et dont nous avons parlé plus haut. A l'air, ces cristaux se ternissent peu à peu et affectent alors l'aspect de ceux qui se déposent dans l'eau bouillante.

M. Blumenau ajoute qu'il croit que dans certaines circonstances l'acide picrique peut, en présence de l'acide nitrique bouillant, se transformer en acide oxalique, bioxyde d'azote et acide carbonique.

258. — Note sur l'identité des acides picrique et chrysolépique; par M. E. Robiquet (*Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XIV, p. 179).

L'auteur, qui reconnaît la priorité de MM. Mulder et Schunck sur ce point, avait cependant entrepris son étude comparative bien avant toute publication des deux chimistes étrangers.

Les chrysolépates ne se distinguant pas des picrates par leur composition et les différences que l'on remarque dans leur aspect, tiennent à ce que l'acide chrysolépique est inséparable d'une petite quantité d'acide chrysammique; mais ajoute-t-on cette petite quantité à l'acide picrique, ausitôt l'identité des deux séries est absolue.

M. Robiquet indique encore la composition d'un sel très-curieux

qu'il nomme picrate-acétoplombique; pour l'obtenir, il dissout 10 grammes de picrate de potasse dans 100 grammes d'eau bouillante, et les verse dans une solution d'acétate de plomb neutre, faite avec 100 grammes d'acétate et 400 grammes d'eau, à une température de + 60° à + 70°. La liqueur fut filtrée, bien qu'il n'y eût pas du précipité, et mise dans une étuve marquant de 50° à 60°. Le lendemain la capsule était tapissée d'une multitude de beaux cristaux ayant la forme de lames rhomboïdales jaune paille par réflexion et rouge orangé par réfraction.

Ce sel se décompose de 80° à 90° en dégageant de l'acide acétique; il a pour formule, suivant M. Robiquet :

$$3(C^4H^3O^3) + C^{12}H^2Az^3O^{13} + 2\tfrac{1}{2}(PbO).$$

259. — Sur la chloropicrine; par M. Stenhouse (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 241).

En introduisant une dissolution aqueuse d'acide picrique dans un ballon avec de l'hypochlorite de chaux, il se dégage beaucoup de chaleur, ainsi qu'une vapeur irritante à odeur aromatique. En chauffant à l'ébullition, il passe une grande quantité d'une huile incolore, pesante, qui se condense avec les vapeurs d'eau. Au bout d'un quart d'heure d'ébullition, l'huile a passé en majeure partie; mais si le résidu devait encore être coloré en jaune, on en conclurait que tout l'acide picrique n'a pas été décomposé, et par conséquent il faudrait ajouter une nouvelle portion d'hypochlorite.

Cette huile a été nommée chloropicrine par M. Stenhouse.

La chloropicrine, l'acide carbonique et l'acide chlorhydrique paraissent être les seuls produits de la décomposition de l'acide picrique par l'hypochlorite de chaux.

Pour purifier cette substance, on la lave avec de l'eau tenant un peu de carbonate de magnésie en suspension, et on la rectifie sur le chlorure de calcium.

Quand on fait bouillir de l'acide picrique avec un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, on obtient du chloranile qui reste dans la cornue et de la chloropicrine qui distille; mais obtenue de cette manière, cette dernière renferme toujours du chloranile dont on la débarrasse par des rectifications réitérées.

Avec l'eau régale et l'acide picrique, on obtient également un mé-

lange de ces deux substances; mais la chloropicrine est plus abondante que par le précédent procédé.

On arrive encore au même résultat, quoique plus lentement, quand on fait passer un courant de chlore dans une dissolution aqueuse d'acide picrique.

Les analyses que M. Stenhouse a faites de la chloropicrine s'accordent avec la formule

$$C^4Cl^7Az^2O^{10}.$$

Cette substance ne se transforme pas en chloranile.

La chloropicrine pure est un liquide neutre, très-réfringent, d'une densité de 1,665. A l'état concentré, elle attaque les yeux avec autant de violence que l'essence de moutarde; étendue d'alcool elle possède une odeur aromatique particulière. Elle est presque insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et l'éther. Les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique sont sans action même à chaud. Chauffée légèrement avec un peu de potassium, elle se décompose avec explosion. Si on ne chauffe pas, le mélange se décompose lentement en chlorure de potassium et en nitrate de potasse.

Les dissolutions alcalines aqueuses ne paraissent pas décomposer sensiblement la chloropicrine, mais les dissolutions alcooliques la transforment lentement en chlorure de potassium et en nitrate de potasse. L'ammoniaque la décompose d'une manière analogue.

La chloropicrine bout à 120° C., et peut être portée jusqu'à 150° C. sans se décomposer. Elle ne brûle pas. Sa vapeur se décompose dans un tube de porcelaine à une température au-dessous du rouge blanc; il se dégage du chlore et de l'oxyde d'azote, et la partie froide du tube renferme le chlorure de carbone C^4Cl^6.

M. Stenhouse a obtenu une petite quantité de chloropicrine en faisant bouillir du nitronaphtalèse avec de l'hypochlorite de chaux. Il n'en a pas obtenu avec le composé $CClAzO^4$, que M. Marignac a préparé en traitant le chlorhydrate de chlonaphtèse par l'acide nitrique.

La chloropicrine peut être préparée avec toutes les substances qui fournissent de l'acide picrique ou de l'acide styphnique; M. Stenhouse l'a en outre préparée avec de la salicine, de la coumarine, de l'hydrate de phényle, de la créosote, du styrax liquide, du baume du Pérou, de l'acide chrysammique, de la résine Damas, etc.

M. Stenhouse rappelle à cette occasion que la résine du *xantorrhea*

hastilis fournit le plus d'acide picrique, et que la partie résineuse du benjoin en fournit des quantités notables.

Le baume du Pérou en fournit également, mais celui de Tolu n'en produit pas.

260. — Action du chlore sur l'acide anilique; par M. Stenhouse (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 192).

En faisant digérer une dissolution d'acide anilique avec un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, il se produit rapidement du chloranile.

La même transformation a lieu quand on fait arriver, pendant plusieurs jours, un courant de chlore dans une dissolution saturée d'acide anilique.

Si on fait bouillir de l'acide anilique avec un excès d'hypochlorite de chaux, la dissolution brunit; l'acide chlorhydrique en sépare un précipité floconneux formé d'une résine jaune, incristallisable.

Il y a donc, dans l'action du chlore, un moyen pour distinguer l'acide anilique des acides chrysammique, styphnique et picrique, et de constater la présence de l'acide anilique dans un mélange formé de ces différents acides; car, ainsi qu'on l'a vu dans le précédent article, les trois derniers acides fournissent toujours de la chloropicrine là où l'acide anilique donne du chloranile.

261. — Sur une espèce particulière d'huile de baleine; par M. Scharling (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 257).

Le commerce groënlandais fournit une huile à brûler assez connue dans le nord de l'Europe. Cette huile est produite par la baleine que les zoologistes appellent *hyperodon* et que les indigènes de Faroë appellent *Doegling*. Un auteur du XIIe siècle fait déjà mention de cette huile en insistant sur la propriété qu'elle possède de traverser les pores du corps humain sans assimilation aucune.

Elle suinte de même à travers le bois et la corne.

Cette huile jouit d'un pouvoir éclairant beaucoup plus considérable que l'huile de baleine ordinaire, cependant sa flamme est tout aussi fuligineuse.

Refroidie à 8° C. au-dessous de zéro, l'huile de l'hyperodon dépose des corps gras solides qui renferment entre autres du blanc de baleine.

Elle possède une densité de 0,868 à 20° C. Elle est plus

soluble dans l'alcool chaud que dans l'alcool froid. L'alcool anhydre bouillant en dissout 50 pour 100. A 37° C. il n'en dissout qu'un vingt-deuxième. M. Scharling s'est servi de cette propriété pour purifier cette huile qui, séparée de l'alcool refroidi, a été lavée avec de l'eau puis séchée sur du chlorure de calcium. Dans cet état elle ne possède plus l'odeur repoussante qui la caractérise à l'état brut. On peut encore lui enlever cette odeur, en l'agitant avec de l'eau de chaux étendue et en l'abandonnant ensuite au repos. Le contact de l'eau joint à l'insolation suffit pour détruire en partie cette mauvaise odeur.

L'huile d'hyperodon ne laisse presque pas de cendre par l'incinération; elle ne renferme pas d'iode. Exposée à l'air elle augmente de densité et devient un peu plus visqueuse. Après avoir subi, pendant six semaines, le contact de l'air et du soleil elle avait acquis une densité de 0,942.

Elle ne conduit pas l'électricité.

Le produit essentiel de sa saponification est un acide gras qui a beaucoup de rapports avec l'acide oléique et que M. Scharling représente par $C^{38}H^{36}O^{4}$.

Cet acide ne fournit pas d'acide sébacique à la distillation sèche, ce qui le distingue suffisamment de l'acide oléique.

Quand on fait bouillir l'huile d'hyperodon avec de la potasse caustique, on obtient un savon trouble qui ne s'éclaircit pas même par une ébullition prolongée. L'auteur attribue ce trouble au blanc de baleine. Il sépare ce dernier en chauffant l'huile d'hyperodon avec de l'eau et de la litharge en poudre fine; quand le savon est formé on le traite par l'éther qui en dissout une portion. La partie insoluble, décomposée par l'acide chlorhydrique, dissoute dans l'alcool et abandonnée à la cristallisation, déposa une substance formée de deux corps différents dont l'un fondant vers 49°, possédait les caractères du blanc de baleine; l'autre était une matière particulière ne fondant pas encore à 109° C. Par le refroidissement elle devenait transparente, blanche sans cassure cristalline.

C'est le sel de plomb soluble dans l'éther qui renferme l'*acide hyperodique;* décomposé par l'hydrogène sulfuré ce savon fournit cet acide qui est solide vers 0° et qui ne devient bien liquide que vers 17° C.

En neutralisant l'acide hyperodique par l'ammoniaque et décom-

posant la liqueur par le chlorure de baryum on obtient un précipité qn'on sèche et qu'on traite par l'alcool bouillant ; par le refroidissement il se sépare des cristaux qui constituent *l'hyperodate de baryte* $C^{38}H^{35}O^{3},BaO$.

Éther hyperodique $C^{38}H^{35}O^{3},C^{4}H^{5}O$. — L'acide hyperodique s'éthérifie très-bien par les moyens ordinaires, l'éther surnage sous forme d'une couche huileuse l'alcool saturé d'acide chlorhydrique. On le sèche sur du chlorure de calcium.

Quand on expose l'huile d'hyperodon pendant quelques minutes à un courant de vapeurs nitreuses, le liquide se colore de plus en plus et finit par se prendre en une masse qu'on lave à l'eau bouillante; l'alcool en sépare un liquide rouge très-soluble et il laisse une substance blanche sur laquelle il n'a que peu d'action; cette substance cristallise en petites lamelles qui renferment beaucoup d'eau mère. Purifiée par plusieurs cristallisations elle fond à 32° C. et n'est soluble que dans dix fois son poids d'alcool absolu.

L'auteur ne donne pas plus de détails sur ces deux corps obtenus par l'action de la vapeur nitreuse sur cette huile de baleine ; il passe immédiatement à l'étude des produits de la distillation sèche de l'huile.

Quand on la chauffe rapidement, toute la masse distille et ne fournit que des traces d'acroléine et d'acide sébacique.

Les hydrogènes carbonés paraissent constituer l'élément dominant du produit de cette opération ; on y trouve en outre de l'huile non altérée et plusieurs acides gras parmi lesquels l'auteur a cru reconnaître l'acide butyrique.

Lavés avec de l'eau renfermant du carbonate de soude, ces produits furent distillés une seconde fois; le résultat fut un liquide limpide d'une densité de 0,7305 à 16° C. qui était un mélange de plusieurs produits.

Distillé sur du potassium ce liquide fournit un gaz brûlant avec une belle flamme blanche et possédant une forte odeur aromatique.

M. Scharling attribue à ce gaz la formule $C^{12}H^{12}$; la densité de sa vapeur a été trouvée = 5, 81 ; il rapproche cette formule de celle que M. Gerhardt a obtenue avec un gaz provenant de la distillation de la cire d'abeille (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 364).

En ajoutant 1 équivalent d'eau à 2 équivalents de ce gaz, l'auteur arrive à la combinaison hypothétique, qu'il appelle oxyde hy-

pérodique.....	$C^{24}H^{25}O$
et qu'il représente unie à l'acide hyperodique.....	$C^{38}H^{35}O^{3}$
pour constituer l'huile d'hyperodon.....	$C^{62}H^{60}O^{4}$

262.—Sur les principes solides de l'huile de ricin; par M. Scharling (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 434).

Dans un vase contenant des résidus d'huile de ricin, M. Scharling observa un corps gras solide cristallisé dans une forme qui lui parut être celle du cube. Débarrassée de l'huile adhérente et traitée par l'alcool cette substance s'est dissoute, mais elle ne s'est plus séparée avec une forme définie. La masse qui s'est séparée de la dissolution ressemblait à la cire et au bout de quelque temps elle s'est déposée en morceaux oblongs sans forme déterminée, elle était fusible à 44° C. Les eaux mères alcooliques fournirent, après évaporation, un autre corps gras plus fusible que le précédent et qui paraissait être un mélange; ce corps n'a pas été examiné davantage.

Du reste, on a depuis longtemps déjà signalé la présence de ces corps solides dans l'huile de ricin; M. Kohl parle d'une masse grenue fusible à la chaleur de la main; une observation semblable a été faite par M. Boutron Charlard.

En saponifiant le corps gras fusible à 40° on obtient un acide qui fond à 72° C. et qui rappelle l'acide margaritique que MM. Bussy et Lecann ont extrait de l'huile de ricin et qui a selon M. Saalmuller (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 288) beaucoup de rapports avec l'acide palmitique dont il possède la composition sans en posséder le point de fusion.

M. Scharling est arrivé exactement au même résultat que M. Saalmuller; de plus l'auteur a constaté que cet acide se volatilise complétement à une température à laquelle l'acide stéarique commence à brunir légèrement.

263. — Sur l'acide ricinolique; par MM. Svanberg et Kolmodin (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 431).

MM. Svanberg et Kolmodin appellent *acide ricinolique* un acide qui avec un nom à peu près le même, diffère considérablement de cet autre acide également extrait de l'huile de ricin et que M. Saalmuller désigne sous le nom d'acide ricinolique (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 288).

La marche suivie par MM. Svanberg et Kolmodin est la suivante : Ils ont saponifié l'huile avec de la potasse caustique et décomposé le savon par l'acide chlorhydrique; le précipité bien lavé ayant été exposé à une température située entre + 3° et — 5° C. les acides solides se séparèrent et la partie huileuse ayant été mise de côté, on l'additionna d'ammoniaque en quantité insuffisante pour dissoudre tout l'acide gras. Le savon ammoniacal ayant été précipité par le chlorure de baryum, le précipité fut purifié par des cristallisations dans l'alcool.

D'après l'analyse du ricinolate de baryte les auteurs attribuent à l'acide ricinolique la formule $C^{36}H^{34}O^{6}$.

Le ricinolate de baryte est très-soluble dans l'alcool chaud et presque insoluble dans l'alcool froid. Cette propriété sert avec avantage pour séparer l'acide ricinolique des autres acides gras.

Exposé à l'air, ce sel paraît se modifier à la longue et se transformer dans d'autres acides.

Les ricinolates de chaux et de plomb sont à peu près aussi solubles dans l'alcool chaud que dans l'alcool froid.

L'acide ricinolique pur, obtenu par la décomposition du sel de baryte, est un acide très-faible; sa dissolution alcoolique rougit à peine le tournesol; il se solidifie environ à 0° C.

De nouvelles recherches décideront des rapports qu'il y a entre cet acide et celui de M. Saalmuller, acide que les auteurs ne devaient pas encore connaître à l'époque de leurs recherches.

264. — Sur la nature chimique de la cire; par M. Brodie (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVII, p. 180).

Non-seulement M. Brodie a enrichi l'histoire de la cire d'abeilles d'une série de faits importants, mais il a encore répété les expériences entreprises dans cette direction par ses devanciers.

Voici d'abord les résultats depuis longtemps connus que M. Brodie a confirmés. Il s'est assuré que l'alcool sépare la cire en deux principes, en cérine et en myricine; qu'en présence de la potasse, la cire produit des acides et un corps insaponifiable, la céraïne; et enfin que, sous l'influence de la chaleur, la cire se décompose en huiles essentielles, en un hydrogène carboné solide, et en un acide qu'on avait considéré pour de l'acide margarique.

M. Brodie divise son mémoire en trois parties : dans la première

il examine la constitution de la cérine; dans la seconde il s'occupe de la constitution d'une variété de cire originaire de la Chine; dans la troisième partie il étudiera la myricine.

La cire d'abeilles sur laquelle M. Brodie a opéré, a été extraite, par ce chimiste lui-même, de rayons de miel provenant du comté de Surrey, durant les années 1845 et 1846.

Acide cérotique. — Quand on traite la cire fondue par l'alcool, on lui enlève une substance qui, après quelque purification, fond à 72° C., elle est cassante, cristalline et plus dure que la partie restante. Cette substance, la cérine, se saponifie facilement; en décomposant ce savon par un acide, transformant l'acide gras en sel de baryte et lavant avec de l'éther ce sel bien sec, il se dissout une matière sur laquelle la potasse n'a que peu de prise. Cette matière est celle qui a été nommée céraïne et qui n'est, d'après M. Brodie, que l'acide lui-même que la cire contient à l'état de liberté.

M. Brodie est en effet parvenu à le retirer directement de la cire. Voici le procédé tel qu'il le décrit : On fait bouillir la cire d'abeilles avec de l'alcool concentré; on décante la dissolution bouillante et on répète cette opération trois ou quatre fois. On recueille ensuite les précipités qui se sont formés par le refroidissement, et on les traite par l'alcool jusqu'à ce que leur point de fusion soit arrivé à environ 70° C. On traite ensuite par une grande quantité d'alcool bouillant et on a bien soin de faire dissoudre le tout; on ajoute une dissolution alcoolique bouillante d'acétate de plomb, qui détermine un abondant précipité insoluble dans le liquide, même bouillant. Après avoir fait bouillir le tout, on filtre, et on fait bouillir de nouveau le précipité avec de l'alcool et de l'éther; on répète cette opération tant que le liquide entraîne de la substance. Les premières portions d'alcool renferment des quantités notables d'une matière cireuse, dont le point de fusion est inférieur à celui de la cérine et qui possède l'aspect du résidu insoluble dans l'alcool.

Quand le sel de plomb est bien purifié, on le traite par l'acide acétique concentré; on lave à l'eau bouillante l'acide gras qui se sépare, on le dissout dans l'alcool absolu et on filtre la dissolution chaude. Par le refroidissement de l'alcool il se sépare un acide cristallin fusible à 78° C. dont la composition s'accorde avec la formule :

$$C^{54}H^{54}O^{4}.$$

Aux précautions que nous venons d'énumérer, M. Brodie ajoute

encore les suivantes : Il faut faire bouillir avec de la potasse le sel de plomb de l'acide purifié, précipiter par un grand excès de chlorure de baryum, laver le cérotate de baryte avec de l'éther, le décomposer par un acide, et faire cristalliser à plusieurs reprises l'acide cérotique dans l'alcool et l'éther.

Le *cérotate d'argent* $C^{54}H^{53}O^{3},AgO$ s'obtient en versant une dissolution alcoolique ammoniacale d'acide cérotique dans une dissolution alcoolique de nitrate d'argent. Il est bon d'employer un excès d'ammoniaque et d'opérer sur les dissolutions bouillantes.

L'*éther cérotique* $C^{54}H^{53}O^{3}+C^{4}H^{5}O$ se prépare comme à l'ordinaire, au moyen de la dissolution alcoolique de cet acide que l'on expose à un courant d'acide chlorhydrique. Il est fusible entre 59° et 60° C. et il possède l'aspect de la cire.

Acide chlorocérotique $C^{54}H^{42}Cl^{12}O^{4}$. — Cet acide se produit quand on maintient de l'acide cérotique en fusion dans un courant de chlore. La réaction dure plusieurs jours : quand il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, l'acide a changé d'aspect; il est devenu transparent, jaune pâle et très-flexible.

L'*éther chlorocérotique* $C^{54}H^{41}Cl^{12}O^{3},C^{4}H^{5}O$ possède tous les caractères d'un acide, et il produit avec la soude un sel presque insoluble dans l'eau. Cet éther se prépare comme l'éther cérotique et il offre le même aspect que l'acide chlorocérotique.

L'acide cérotique est volatil sans décomposition, et cependant on ne le rencontre jamais parmi les produits de distillation de la cire; c'est que cet acide se décompose facilement quand il est chauffé avec les autres substances de la cire.

M. Brodie a soumis à la distillation environ 90 grammes de cérine fondant à 70° C.; les premières portions qui se dégageaient consistaient dans une huile; vers la fin il s'y déposa un peu d'une substance solide. Par le repos, l'huile se sépara en deux couches; la supérieure est formée de plusieurs huiles à points d'ébullition variables situés tous entre 210° et 274° C.

M. Brodie en a fait l'analyse, et il a vu que l'oxygène y domine à mesure que le point d'ébullition augmente. Il n'a obtenu que des traces de paraffine dans cette opération.

Les eaux mères alcooliques, dans lesquelles l'acide cérotique a cristallisé, renferment encore de petites quantités d'un autre acide, que l'acétate de plomb précipite également, mais dont le précipité se distingue du cérotate de plomb en ce qu'il se dissout dans la dis-

solution alcoolique bouillante, pour s'en séparer en grains cristallins par le refroidissement. Cet acide a des rapports avec l'acide margarique par son aspect extérieur et par sa composition.

M. Brodie a fait une expérience pour déterminer la quantité d'acide cérotique que la cire qu'il a examinée peut contenir : il a vu qu'elle s'élevait à 22 pour 100.

Cependant cette quantité n'est pas absolue; elle varie, au contraire, avec les différentes espèces de cire, et l'auteur croit même qu'il est possible de rencontrer des cires d'abeilles tout à fait exemptes d'acide cérotique; ce cas s'est présenté pour une cire provenant de l'île de Ceylan.

Les cires d'Europe renfermaient toutes de cet acide.

Ces variations dans les produits de sécrétion d'un insecte, rappellent l'observation faite par M. Lerch sur le beurre des vaches (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 355) dont les principes seraient différents suivant les années.

Cire de Chine.

Cette cire passe généralement pour provenir d'un arbre; mais M. Brodie a de bonnes raisons pour croire qu'elle a été sécrétée par un insecte. Elle ressemble au blanc de baleine, blanche et cristalline comme lui, elle est plus dure et plus cassante. Elle fond à environ 83° C. Peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, elle se dissout facilement dans l'huile de naphte, dans laquelle elle peut cristalliser. Elle possède tous les caractères que M. Lévy assigne à une cire de Chine qui devait être d'origine animale. Elle est tout à fait pure et ne cède à l'alcool que des traces d'un corps gras produisant à chaud des vapeurs d'acroléine, qui ne fait pas partie des produits de décomposition de la cire pure.

Cérotine. — La cire de Chine résiste pendant longtemps à l'action d'une lessive de potasse concentrée et bouillante. Mais quand on la fait fondre avec la potasse, elle se décompose facilement; après l'opération la masse se dissout dans l'eau bouillante et elle fournit un liquide laiteux qui renferme deux substances, l'une qui est de l'acide cérotique et une autre de nature cireuse. On les sépare en fixant l'acide sur la baryte, desséchant bien le sel de baryte et le lavant ensuite avec de l'alcool, de l'éther ou de l'huile de naphte; ces liquides dissolvent la substance qui n'est pas combinée avec la

baryte. Purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool et dans l'éther, elle possède un point de fusion de 79° C.

Cette substance que M. Brodie appelle cérotine est un alcool; elle a pour formule $C^{54}H^{56}O^{2}$; c'est donc l'alcool de l'acide cérotique, ce que l'expérience confirme.

Si on chauffe cet alcool dans un tube avec de la chaux potassée, il se dégage de l'hydrogène et il reste de l'acide cérotique; l'expérience exige une forte chaleur. M. Brodie a opéré dans un long tube à combustion fixé dans un tube de porcelaine de manière à avoir une sorte de bain d'air; on chauffe avec le charbon de bois dans un fourneau à combustion.

A froid, l'acide sulfurique n'a que peu d'action sur la cérotine, mais à chaud il l'attaque, la masse rougit et se décompose. On peut éviter la décomposition en prenant la cérotine bien divisée, telle qu'on l'obtient par la cristallisation dans l'éther; dans cet état elle se combine avec l'acide sulfurique; il faut pour cela un contact d'environ trois heures avec une quantité d'acide suffisante pour réduire la cérotine en bouillie liquide. La masse est ensuite jetée dans l'eau froide et de là sur un filtre où on la lave. Tant que la liqueur est acide elle passe limpide, mais dès que l'acide adhérent a disparu, le liquide se trouble un peu. On dessèche ensuite la substance dans le vide et on la fait cristalliser dans l'éther. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Les nombres que M. Brodie a obtenus par l'analyse s'accordent avec la formule $SO^{3},C^{54}H^{55}O+HO$; c'est donc le sulfate d'éther de l'alcool cérotique.

La distance qui sépare cet alcool de l'alcool vinique, n'empêche pas cependant l'analogie des propriétés; l'action que le chlore exerce en est la preuve. D'abord il se dégage 2 équivalents d'hydrogène qui ne sont pas remplacés, puis l'alcool se transforme en aldéhyde qui échange ensuite une partie de son hydrogène contre du chlore.

Cette aldéhyde chlorée que M. Brodie représente par

$$C^{54}\left\{\begin{matrix} Cl^{13}O^{2} \\ H^{41} \end{matrix}\right.$$

possède à peu près l'extérieur de l'acide cérotique chloré; l'aspect de

la cire a disparu, la substance est devenue transparente et électrique par le frottement.

La cérotine pure doit fondre à 79°; elle ne se volatilise qu'à une très-haute température; le produit de la distillation est solide et d'une blancheur parfaite; cependant il paraît que cette volatilisation ne s'opère qu'aux dépens d'une portion de cérotine qui se décompose.

Distillation de la cire de Chine.

Le produit de la distillation de cette cire consiste en acide cérotique et en une matière non acide; ces deux substances se séparent facilement à l'aide de la potasse.

La matière non acide est un hydrogène carboné $C^{54}H^{54}$, le *cérotène* solide, mêlé avec un peu d'une huile dont on le débarrasse par l'expression. Obtenu par cristallisation dans l'alcool, il possède un point de fusion de 57° à 58° C. En cet état, il est cristallin et offre tous les caractères de la paraffine.

Le cérotène fondu absorbe rapidement le chlore, perd son aspect cireux et se transforme dans une résine transparente qui durcit à mesure qu'elle fixe du chlore. Au bout de plusieurs semaines de réaction le composé a offert la formule

$$C^{54}H^{33}Cl^{21}.$$

Quelques jours après, une nouvelle analyse fournit la formule

$$C^{54}H^{32}Cl^{22}.$$

On a depuis longtemps constaté qu'en distillant la cire à plusieurs reprises, l'hydrogène carboné solide disparaissait complétement. M. Brodie a distillé le cérotène sous pression, dans un tube courbé à angle droit et scellé aux extrémités : au bout de deux distillations la matière solide avait complétement disparu. Après six distillations le tube fit explosion; il se dégagea une grande quantité d'un gaz inflammable, et le liquide qui s'était réuni dans l'autre branche était formé d'une foule d'hydrogènes carbonés, bouillants, depuis 75° jusqu'à 260° C.

Les détails que nous venons de donner sur les produits de décomposition de la cire de Chine font voir que cette cire n'est autre chose qu'un éther; ce fait d'ailleurs est mis hors de doute par l'analyse.

Pour purifier la cire de Chine, on la fait d'abord cristalliser dans de l'huile de naphte; ensuite on la lave avec de l'éther pour éloigner l'huile de naphte; on la fait bouillir dans l'eau, et enfin on la fait cristalliser dans l'alcool absolu qui la dissout avec quelque difficulté.

Son point de fusion est situé à 82° C.

L'analyse a conduit à la formule brute $C^{108}H^{108}O^{4}$, ce qui correspond à

$$C^{54}H^{53}O^{3} + C^{54}H^{55}O.$$

M. Brodie termine son travail en annonçant qu'il a trouvé deux variétés de cire qui possèdent l'une la formule $C^{60}H^{62}O^{2}$ et $C^{92}H^{92}O^{4}$. Dans un prochain mémoire il traitera de la myricine de la cire d'abeilles.

265. — Sur les produits de distillation de la cire d'abeilles et sur un corps résineux des végétaux parasites; par M. Poleck (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVII, p. 174).

Parmi les produits de distillation de la cire d'abeilles se trouve entre autres un acide volatil que l'on a considéré jusqu'à ce jour pour de l'acide acétique. M. Poleck a reconnu que cet acide était un mélange des acides acétique et métacétique.

L'acide solide paraît être un mélange d'acide margarique et d'acide palmitique.

M. Poleck a encore examiné une substance résineuse qui constitue en majeure partie la portion solide des balanophorées, famille de plantes parasites de l'île de Java. Cette matière est soluble en toutes proportions dans l'éther, très-peu soluble dans l'alcool. La dissolution est sans action sur le tournesol; l'eau y forme un précipité insoluble dans l'ammoniaque. Elle peut supporter une ébullition prolongée avec de la potasse concentrée sans se modifier. Elle brûle en répandant une odeur agréable et en laissant un résidu de charbon.

Son point de fusion est situé entre 90 et 100° C.

L'acide sulfurique la dissout, avec une belle couleur rouge foncé; l'eau précipite cette dissolution, et le précipité soluble dans l'éther n'est autre chose que la substance primitive non modifiée. L'acide nitrique ne l'attaque qu'à chaud.

M. Poleck a soumis ce corps à l'analyse; il a obtenu des nombres qui s'accordent avec la formule

$$C^{12}H^{10}O.$$

266. — Sur un corps cireux retiré du succin ; par MM. Bley et Diesel (*Archiv der Pharmacie*, t. CV, p. 171).

En chauffant brusquement environ 1 kilogramme de succin avec 60 grammes d'acide chlorhydrique concentré, étendu d'un peu d'eau, il se sublime beaucoup d'acide benzoïque, et en même temps une substance cireuse qui fait l'objet des recherches dont nous avons à parler. Il se dégage également de l'huile de succin en quantité beaucoup plus considérable qu'on n'en obtient ordinairement à l'aide d'une température réglée ; dans ce cas, en effet, il s'en était produit près de 700 grammes. Le résidu de la cornue était un charbon poreux du poids de 90 grammes ; l'acide succinique obtenu s'élevait à 45 grammes.

Purifié convenablement, à l'aide de fréquents lavages à l'eau bouillante et par des cristallisations dans l'alcool absolu, le corps cireux se présente en lamelles micacées plus légères que l'eau ; il est mou et sans odeur, il fond à 85°—86° et bout à 300° ; l'eau ne le dissout pas ; mais il est très-soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et éthérées, et il brûle avec une flamme très-vive.

Ce corps est un hydrogène carboné ; les deux éléments qui le composent s'y trouvent dans les rapports CH.

La composition et les propriétés s'accordent donc avec celles de l'*hatchetine* que quelques auteurs appellent aussi *ozockerite*.

Par conséquent, MM. Bley et Diesel nomment le corps cireux qu'ils ont obtenu avec le succin, *ozockerite artificiel ;* ils ne pensent pas que l'acide chlorhydrique qu'ils ont employé, ait joué un rôle dans cette décomposition.

A un certain degré de concentration les eaux mères alcooliques, dans lesquelles l'ozockerite artificiel s'est déposé, répandent une forte odeur de pétrole et de naphtaline ; elles possèdent un dichroïsme très-remarquable.

On sait que l'ozockerite se rencontre dans le voisinage des gisements de houille et des schistes bitumineux. Il a été examiné par M. Magnus, par M. Schroetter, et ensuite par M. Malaguti ; les résultats de ces différentes recherches s'accordent assez bien entre eux ainsi qu'avec ceux de MM. Bley et Diesel.

267. — Recherches sur les huiles essentielles; par M. Ch. Gerhardt (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 96). — **Remarques au sujet du travail précédent;** par M. Cahours (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 262).

M. Gerhardt a soumis l'essence de *camomille romaine*, et celle de rue à quelques-unes des épreuves qui ont conduit, dans ces dernières années, à des notions plus précises sur la constitution des huiles essentielles.

Comme les méthodes d'expérimentation n'offrent ici rien de particulier, nous nous contenterons d'enregistrer les résultats, qui sont présentés avec beaucoup de netteté.

Essence de camomille. — L'essence de camomille romaine est un mélange d'hydrogène carboné, isomère de l'essence de térébenthine $C^{20}H^{16}$ et d'une huile oxygénée $C^{10}H^{8}O^{2}$ qui figure l'aldéhyde de l'acide angélique : $C^{10}H^{8}O^{4}$. En effet, cette essence se convertit en acide angélique par sa fusion avec la potasse solide en poudre : il se fait d'abord une masse gélatineuse d'où l'on peut séparer l'essence inaltérée : mais en chauffant davantage, le carbure d'hydrogène $C^{10}H^{8}$ se sépare et la potasse reste combinée à l'acide angélique. Le carbure d'hydrogène doit être rectifié sur le potassium; il bout à 175°; son odeur est citronnée : il forme avec le chlorure de calcium une combinaison cristalline que l'eau décompose.

Si l'on emploie une dissolution alcoolique de potasse, il suffit de faire bouillir pendant quelques minutes pour qu'il se forme du valérate de potasse, en même temps que le précédent carbure d'hydrogène reste en dissolution.

L'essence de camomille bleue (*matricaria chamomilla*) a donné à M. Borntraeger des nombres qui présentent aussi entre le carbone et l'hydrogène la relation $C^{10}H^{8}$.

Essence de rue (*ruta graveolens*). — Elle se compose en grande partie d'une huile oxygénée $C^{20}H^{20}O^{2}$ qui se comporte comme l'aldéhyde de l'acide caprique $C^{20}H^{20}O^{4}$. Elle réduit en effet le nitrate d'argent ammoniacal : mais elle ne donne aucun produit net par l'action de la chaux potassée. L'acide nitrique fournit de l'acide caprique et une grande quantité d'acide pélargonique $C^{18}H^{18}O^{4}$.

M. Cahours a fait remarquer, au sujet de l'essence de rue, que dans une thèse présentée à la faculté des sciences il en a fait connaître

la composition, qu'il a remarqué ses rapports avec l'aldéhyde caprique, et qu'il a obtenu, par l'acide nitrique concentré, un acide qu'il nommait, il est vrai, rutique et non caprique, puisqu'il le représentait par $C^{20}H^{20}O^4$, et qui se rattachait très-bien à la série des acides $(CH)^nO^4$.

268. — De l'action de l'acide hydrosulfurique sur le cumène nitrique et binitrique; par M. Cahours (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 315).

Lorsqu'on fait arriver un courant de gaz sulfhydrique dans une dissolution alcoolique de cumène nitrique, à laquelle on ajoute de l'ammoniaque, ce corps s'attaque très-lentement, et donne naissance à un produit basique qui sature les acides et forme des composés cristallisables. Il est probable que le composé formé dans cette circonstance est la *cumine* $C^{18}H^{12}Az$.

Si l'on remplace le cumène nitrique par le cumène binitrique, ce dernier s'attaque avec une extrême facilité par le sulfhydrate d'ammoniaque, et se transforme promptement et d'une manière complète, en un alcaloïde cristallisable, formant, avec un grand nombre d'acides, des sels fort nettement cristallisés. La nouvelle base se présente, à l'état de pureté, sous la forme d'écailles jaunâtres qui fondent à une température inférieure à 100°, et se prennent, par le refroidissement, en une masse formée d'aiguilles radiées. Insoluble dans l'eau, elle se dissout avec facilité dans l'alcool et l'éther; soumise à la distillation, elle éprouve une altération partielle, mais la majeure partie passe inaltérée. Sa réaction alcaline à l'égard des réactifs colorés est assez faible, mais sensible; elle neutralise parfaitement les acides les plus forts.

Elle contient :

$$C^{18}H^{12}Az^2O^4 = C^{18}H^{12}(AzO^4)Az.$$

Ce composé peut être considéré comme dérivant du cumène, dans lequel 1 équivalent d'hydrogène se trouverait remplacé par 1 équivalent de vapeur hypoazotique; c'est pour cette raison que M. Cahours l'appelle *nitrocumène*. Cet alcaloïde se combine facilement avec l'acide chlorhydrique et forme un sel qui se dépose, par un refroidissement lent d'une dissolution saturée, sous la forme d'aiguilles blanches et soyeuses. Ce sel, desséché par simple exposi-

tion à l'air, donne à l'analyse des résultats qui conduisent à la formule

$$C^{18}H^{12}Az^2O^4, ClH + 2HO.$$

Le sulfate s'obtient en dissolvant à chaud la base dans l'acide sulfurique affaibli. Par un refroidissement ménagé, le sel se sépare sous forme de longs prismes très-brillants, et qu'on peut facilement réduire en poudre. L'analyse assigne à ce sel la formule

$$C^{18}H^{12}Az^2O^4, SO^3 + 2HO.$$

L'*azotate* cristallise, par le refroidissement, sous forme d'aiguilles asbestoïdes, d'un blanc éclatant lorsqu'il est pur.

L'*oxalate* affecte la forme de fines aiguilles.

Tous ces sels, humides ou en dissolution, s'altèrent promptement au contact de l'air, en prenant une couleur d'un bleu verdâtre.

Le *chloroplatinate* cristallise en aiguilles d'un jaune orangé, qui s'altèrent très-promptement.

Le brome agit très-énergiquement sur le *nitrocumène*, et donne un composé cristallisable qui ne possède plus de propriétés basiques. Mis en présence du chlorure de benzoïle, le *nitrocumène* ne donne rien à froid, mais dès qu'on élève la température à 50 ou 60 degrés, une réaction très-vive s'établit, et l'on obtient un produit qui, purifié par des lavages avec de l'eau acidulée, puis avec une liqueur alcaline, et enfin avec de l'eau pure, se dissout facilement dans l'alcool bouillant, et s'en sépare presque en entier par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles d'un blanc éclatant. Ce composé, soumis à l'analyse, donne des nombres qui conduisent à la formule

$$C^{32}H^{16}Az^2O^6 = C^{14}H^5O^2, C^{18}H^{11}Az^2O^4.$$

Les chlorures de cinnamyle et de cumyle donnent des composés analogues par leur contact avec le nitrocumène.

269. — Sur le prétendu hydrate de térébenthine; par M. List (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 499).

On sait que l'essence de térébenthine peut former avec l'eau, une combinaison cristallisée $C^{20}H^{22}O^6$ que l'on a considérée jusqu'ici comme un hydrate, à l'encontre de ses propriétés qui témoignent en faveur d'une constitution toute différente. Ces raisons, jointes à

celles que M. List a puisées dans la manière dont ces cristaux se comportent en présence des acides, ont déterminé l'auteur à leur donner le nom de *terpine* déjà proposé par Berzelius.

Le procédé d'après lequel ces cristaux ont été préparés, est celui de M. Wiggers; il consiste, comme on sait, à faire séjourner, pendant longtemps, de l'essence de térébenthine avec un mélange d'alcool et d'acide nitrique.

La terpine cristallise en prismes rhomboïdaux droits de 102° 16′ et 77° 14′; ces angles, observés par M. List, s'accordent avec les déterminations de M. de La Provostaye et de M. Rammelsberg. Chauffée, elle perd 2 équivalents d'eau et le résidu se prend en masse cristalline blanche, très-déliquescente. Placée sur l'acide sulfurique, la terpine subit cette perte à la température ordinaire; le résidu $C^{20}H^{20}O^{4}$ fond à 103° et se solidifie à 91°. Il reste mou et amorphe, si le refroidissement est subit; et passe à l'état cristallin, quand on le touche, qu'on le chauffe ou qu'on l'expose à l'humidité.

Chauffée au delà du point de fusion et en présence de l'air, la terpine se sublime en prismes longs et brillants.

Si, dans une dissolution chaude de terpine, on verse quelques gouttes d'un acide et qu'on porte à une température voisine de l'ébullition, il se produit un trouble laiteux, et le liquide contracte une odeur agréable; en distillant il se dégage une substance huileuse qni possède tous les caractères des huiles essentielles, elle est formée de $C^{20}H^{17}O$; l'auteur l'appelle *terpinol*. Une goutte d'acide sulfurique est suffisante pour transformer 30 grammes de terpine en terpinol.

Le terpinol est une huile incolore d'une odeur de jacinthe; sa densité est de 0,852, elle bout à 168°; il a été impossible de le faire repasser à l'état de terpine.

On pourrait croire que la formation du terpinol est due à une action catalytique; cependant il n'en est pas ainsi; M. List a fait voir qu'elle est due à une réaction du genre de celle qui produit l'éther. En effet, en faisant arriver du gaz chlorhydrique sur de la terpine pulvérisée, cette substance s'échauffe et se liquéfie. Quand la masse est complétement saturée et qu'on laisse refroidir, elle se prend en lames cristallines qu'on peut purifier par des cristallisations dans l'alcool.

Cette substance, qui est composée d'après la formule $C^{20}H^{18}Cl^{2}$, forme de grandes lames, fusibles à 50°, d'une odeur particu-

lière. M. List pense qu'on pourrait la représenter par $C^{20}H^{17}Cl + ClH$, se fondant sur ce fait, qu'en la chauffant avec de l'eau ou de l'alcool, elle se transforme en acide chlorhydrique et en terpinol.

Un autre fait corrobore cette opinion, c'est qu'on peut préparer cette combinaison chlorée en saturant le terpinol par le gaz chlorhydrique.

Ce composé chloré est isomère avec la combinaison chlorhydrique cristallisée de l'essence de citron; il en diffère complétement par les propriétés.

Il a été impossible de préparer la combinaison iodurée correspondante; quand on chauffe de la terpine avec de l'acide iodhydrique concentré, elle se transforme en terpinol.

Quand on distille la terpine avec de l'acide phosphorique anhydre, tout l'oxygène se sépare à l'état d'eau, et le résidu possède la composition de l'essence de térébenthine.

270. — De l'action de l'acide nitrique fumant et du mélange d'acides sulfurique et nitrique sur le salicylate de méthylène et son isomère l'acide anisique; par M. Cahours (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 485).

Le mélange des acides nitrique et sulfurique a déjà permis à M. Cahours de préparer le salicylate de méthylène binitrique :

$$C^{16}H^{6}(AzO^{4})^{2}(AzO^{4})^{2}O^{6}.$$

Traité par une lessive concentrée et bouillante de potasse, ce produit se dédouble en donnant un sel de potasse cristallisé en aiguilles d'un rouge cramoisi magnifique. Si l'on verse dans une dissolution concentrée de ce dernier, de l'acide azotique affaibli, on met en liberté une poudre jaune qui se dissout dans l'eau bouillante et se dépose par le refroidissement, sous forme d'une poudre cristalline d'un beau jaune. Ce produit, que M. Cahours avait considéré comme l'acide libre du sel précédent, est un sel de potasse qui ne cède sa base qu'aux acides énergiques et concentrés, tels que l'acide sulfurique, se comportant de la même manière que les acides salicyliques bichloré et bibromé, qui forment également des sels très-stables, peu solubles, et qui ne sont décomposés que par les acides forts.

Plusieurs analyses très-concordantes de cette substance et de

quelques-uns de ses sels ont démontré que sa composition devait être exprimée par la formule

$$C^{14}H^{4}(AzO^{4})^{2}(AzO^{4})^{2}O^{6}.$$

Ce produit, qui ne diffère de l'acide salicylique $C^{14}H^{6}O^{6}$ qu'en ce que 2 équivalents d'hydrogène se trouvent remplacés par 2 équivalents de vapeur hypoazotique, est donc l'acide salicylique binitrique.

Cet acide, peu soluble dans l'eau froide, se dissout très-bien dans l'eau bouillante et s'en sépare, par le refroidissement, sous forme de longues aiguilles d'un blanc légèrement jaunâtre analogues à la caféine ; par l'évaporation spontanée, il cristallise quelquefois sous forme de prismes raccourcis, groupés autour d'un centre commun.

L'alcool et l'éther le dissolvent facilement et l'abandonnent cristallisé par l'évaporation.

Si l'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution alcoolique de cet acide maintenue à une température de 70 à 80°, il s'éthérise promptement; de l'eau ajoutée à la liqueur alcoolique réduite à la moitié de son volume, détermine la précipitation d'une huile jaunâtre pesante qui se concrète bientôt. Cependant, purifié par une ou deux cristallisations dans l'alcool ou dans l'éther, il se présente sous la forme d'écailles d'un blanc légèrement jaunâtre, très-brillantes, offrant une grande ressemblance avec le salicylate de méthylène binitrique. Plusieurs analyses de cette substance conduisent à la formule

$$C^{18}H^{8}(AzO^{4})^{2}O^{6} = C^{14}H^{3}(AzO^{4})^{2}O^{5}, C^{4}H^{5}O.$$

On peut encore l'obtenir en traitant l'éther salicylique par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumants.

L'acide anisique isomère du salicylate de méthylène donne des produits très-différents de ce dernier lorsqu'on fait agir sur lui, soit l'acide nitrique fumant, soit un mélange de cet acide et d'acide sulfurique de Nordhausen.

Traité par l'acide nitrique fumant seul à une douce chaleur pendant quelques minutes, l'acide anisique perd 1 équivalent d'hydrogène et gagne AzO^{4} donnant naissance à l'acide nitranisique, isomère de l'indigotate de méthylène. Si au lieu d'opérer ainsi, on fait bouil-

lir l'acide anisique pendant une demi-heure, avec huit à dix fois son poids d'acide nitrique fumant, on obtient un produit complétement neutre, insoluble dans l'eau, cristallisé en longues aiguilles, qui présente la composition et les propriétés de l'anisol binitrique :

$$C^{14}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{2}.$$

Traité par le mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumants à la température de l'ébullition, l'acide anisique donne un produit parfaitement neutre comme le précédent. Cette substance n'est autre que l'anisol trinitrique :

$$C^{14}H^{5}(AzO^{4})^{3}O^{2}.$$

Telle est bien la constitution de ces deux composés, car on peut les obtenir doués de propriétés entièrement identiques en faisant agir les réactifs précédents sur l'anisol.

En même temps que ces produits prennent naissance, il se dégage une grande quantité d'acide carbonique. Ces réactions s'exprimeraient alors au moyen des équations suivantes :

$$C^{16}H^{8}O^{6} + 2AzO^{5}, HO = 2CO^{2} + 4HO + C^{14}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{2},$$
$$C^{16}H^{8}O^{6} + 3AzO^{5}, HO = 2CO^{2} + 6HO + C^{14}H^{5}(AzO^{4})^{3}O^{2}.$$

L'anisol binitrique et l'anisol trinitrique, traités l'un et l'autre par une dissolution concentrée de potasse, se dédoublent en donnant naissance, le premier à du *nitrophénésate*, le second à du *nitrophénisate* (picrate) de potasse.

On a, en effet,

$$C^{14}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{2} + KO, HO = C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{2}O, KO + C^{2}H^{3}O, HO,$$
$$C^{14}H^{5}(AzO^{4})^{3}O^{2} + KO, HO = C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}O, KO + C^{2}H^{3}O, HO.$$

L'anisol serait donc un véritable éther, le phénate de méthylène; l'anisol binitrique et l'anisol trinitrique seraient, le premier le *nitrophénésate*, et le second le *nitrophénisate* de méthylène.

Le salicylate de méthylène est représenté par la formule

$$C^{14}H^{5}O^{5}, C^{2}H^{3}O.$$

Sous l'influence des alcalis anhydres, l'acide salicylique perd

2 molécules d'acide carbonique et se transforme en phényle qui, à l'état naissant, reste uni à l'oxyde de méthyle pour constituer le phénate de méthylène ou anisol.

De même, l'éther salicylique traité par les alcalis anhydres perd 2 molécules d'acide carbonique et se convertit en un produit neutre, le phénétol, l'homologue de l'anisol :

$$C^{16}H^{10}O^2 = C^{12}H^5O, C^4H^5O.$$

271. — Recherches sur les combinaisons du camphre; par M. Bineau (*Annales de Chimie et de Physique,* t. XXIV, p. 326).

On prend une idée très-complète du travail de M. Bineau, par les conclusions qu'il a placées lui-même à la fin.

Les affinités du camphre ne se manifestent pas seulement par sa solubilité dans un grand nombre d'acides et par son aptitude à s'unir au gaz hydrochlorique; il absorbe également le gaz sulfureux et la vapeur d'acide hypoazotique. Mais la composition des produits de son union avec les gaz acides n'est point assujettie à la fixité des combinaisons définies; elle varie beaucoup selon le degré de température et l'intensité de la pression.

Les variations sont surtout fort grandes dans la combinaison sulfureuse. Rien ne paraît indiquer l'existence d'un composé défini de camphre et d'acide sulfureux. Le résultat de leur combinaison n'est nullement à comparer avec les sulfites ordinaires, et ne paraît pas de nature à apporter des lumières spéciales dans la question qui s'agite en chimie sur la manière de classer les acides et d'envisager la constitution atomique des combinaisons salines.

La facilité avec laquelle le gaz sulfureux (ou le gaz chlorhydrique) et le camphre s'unissent en formant un composé liquide, puis se séparent par l'affaiblissement de la pression, offre une remarquable démonstration expérimentale de l'influence du degré de pression sur les effets de l'affinité.

L'acide hypoazotique et le camphre, présentés seuls l'un à l'autre, se bornent à former un liquide homogène dont les propriétés correspondent à celles de la plupart des dissolutions du camphre dans les autres acides.

Mais si l'acide sulfureux s'ajoute à l'acide hypoazotique, il se produit un composé blanc cristallin, très-déliquescent, susceptible

d'une décomposition spontanée rapide. Ce composé paraît semblable à celui qu'a obtenu, avec les mêmes acides, M. de La Provostaye, sauf la complication qu'amène son union avec le camphre.

La proportion de gaz chlorhydrique qu'absorbe le camphre, quoique très-variable, l'est cependant à un moindre degré que celle du gaz sulfureux. Elle se trouve tantôt au-dessus, tantôt au-dessous de celle qui correspondrait à volumes égaux de vapeur de camphre et de gaz acide.

La trompeuse apparence de combinaisons définies qu'ont pu présenter les produits de l'union du camphre avec un excès de gaz chlorhydrique ou de gaz sulfureux, doit mettre en garde les chimistes contre la tendance qui pourrait les entraîner trop vite à admettre une composition fixe et une constitution définie dans les liquides résultant de la réunion d'un corps solide et d'un corps gazeux. Parmi les opinions de cette nature qui règnent aujourd'hui dans la science, il y en a probablement que l'avenir rectifiera.

272. — Action de l'acide nitrique sur le camphre ; par M. Blumenau (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXVII, p. 119).

En oxydant du camphre par l'acide nitrique, dans le but de préparer de l'acide camphorique et en évaporant vivement de manière à produire des vapeurs blanches, M. Blumenau a obtenu une masse térébenthineuse qui, délayée dans l'eau, produisit un liquide trouble, se clarifiant à l'ébullition et donnant, par le refroidissement, des grains cristallins, que l'eau renfermant de l'acide nitrique ne modifiait pas davantage.

Cet acide, peu soluble dans l'eau, décompose les carbonates et diffère de l'acide camphorique par plusieurs réactions, notamment en ce que ses sels alcalins ne sont pas précipités par le nitrate d'argent ; mais ils précipitent les sels de cuivre en formant à la longue des cristaux verts, et enfin ils précipitent abondamment les sels ferriques.

Avec l'acétate de plomb, il se forme d'abord un léger trouble, puis des cristaux.

Indépendamment de cet acide, les eaux mères retiennent toujours une matière térébenthineuse que l'auteur n'a pu faire cristalliser.

273. — Recherches sur les principes constituants du baume de Tolu ; par M. E. Kopp (*Communiqué*).

La composition des baumes du Pérou et de Tolu a été établie par les recherches de M. Plantamour et de M. Frémy. M. Deville s'est occupé spécialement des produits de la distillation sèche du baume de Tolu ; parmi ces produits, il a découvert le benzoène (toluol) que MM. Muspratt et Hofmann (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 475) ont transformé en *toluidine*, alcaloïde artificiel. Mais aucun de ces chimistes ne s'est occupé spécialement des résines qui forment la masse principale des baumes en question ; c'est là ce qui constitue le but que M. Kopp s'est proposé dans un travail qui fait suite au mémoire que nous avons déjà analysé dans l'*Annuaire de Chimie* de 1848, p. 301. On y a dit que le baume de Tolu se compose :

1° D'une très-petite quantité de tolène $C^{10}H^{8}$;

2° D'acide cinnamique libre $C^{18}H^{8}O^{4}$;

3° D'une résine très-soluble dans l'alcool (α) $C^{36}H^{19}O^{8}$;

4° D'une résine peu soluble dans l'alcool (β) $C^{18}H^{10}O^{5}$ ou bien $C^{36}H^{20}O^{10}$.

Quant à la constitution du baume de Tolu, voici comment M. Kopp l'envisage :

Primitivement le baume est formé par la matière résineuse molle $C^{36}H^{19}O^{8}$, ou par une autre matière qui lui donne naissance.

Cette résine alpha (α), sous l'influence de l'air, se convertit en résine bêta (β) et en acide cinnamique.

$$\underset{\text{Résine alpha.}}{C^{36}H^{19}O^{8}} + O^{2} = \underset{\text{Acide cinnamique.}}{C^{18}H^{8}O^{4}} + \underset{\text{Résine bêta.}}{C^{18}H^{10}O^{5}} + HO.$$

On observe, en effet, qu'avec le temps le baume de Tolu devient de plus en plus dur, moins fusible et renferme une plus grande proportion d'acide cinnamique.

La résine alpha peut en outre se transformer directement en résine bêta par absorption d'eau et d'oxygène.

$$\underset{\text{Résine alpha.}}{C^{36}H^{19}O^{8}} + HO + O = \underset{\text{Résine bêta.}}{C^{36}H^{20}O^{10}}.$$

Cette dernière peut, d'après sa composition, fournir facilement de l'acide benzoïque; car

$$\underset{\text{Résine bêta.}}{C^{18}H^{10}O^{5}} = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} + HO + C^{4}H^{3}.$$

Peut-être cet hydrogène carboné C^4H^3 donne-t-il naissance indirectement au tolène.

Mais il est plus probable que sous l'influence des agents oxygénants, comme par exemple de l'acide nitrique, il se transforme en matière résineuse colorante ou bien en eau et en acide carbonique.

Tolène. — Ce corps a été préparé par le procédé de M. Deville; sa densité est de 0,58; le point d'ébullition est situé entre 154° et 160°. Sa saveur est piquante, légèrement poivrée; l'odeur rappelle un peu celle de l'élémi.

D'après l'analyse, M. Kopp croit pouvoir lui assigner la formule $C^{20}H^{16}$ que M. Gerhardt a déjà proposée, et qui ferait du tolène un isomère de l'essence de térébenthine; cette formule s'accorde d'ailleurs avec le point d'ébullition de ce carbure d'hydrogène.

Abandonné dans un tube imparfaitement fermé, le tolène devient de plus en plus visqueux sans se colorer, et finit par se transformer en une résine molle, gluante et oxygénée renfermant 75,20 p. 100 de carbone.

Acide cinnamique. — Quand on traite le baume de Tolu six ou sept fois par une dissolution bouillante de carbonate de soude de plus en plus étendue, on en retire une grande quantité d'acide cinnamique; cependant la résine retient toujours une certaine quantité de cet acide qu'on peut retirer de la résine α dissoute dans l'alcool, soit par l'eau qui provoque une cristallisation légère d'acide cinnamique sur la résine précipitée à chaud, soit par le carbonate de soude qui, sursaturé par un acide minéral, fournit quelques lames cristallines. L'acide libre du baume de Tolu n'est que de l'acide cinnamique pur; ce n'est que vers la fin qu'il est mélangé d'un peu d'acide benzoïque qui résulte de l'action de la solution alcaline bouillante sur les résines.

Le procédé le plus expéditif pour obtenir pur, l'acide cinnamique du baume de Tolu, et en général de toute autre matière première, est le suivant:

On évapore fortement les solutions alcalines de cinnamate sodique, et on les décompose bouillantes par l'acide chlorhydrique. La majeure partie de l'acide cinnamique fond en une résine brune ; une petite quantité reste en solution dans l'eau mère, et s'en sépare en cristaux par le refroidissement. On l'exprime fortement et on la dissout, ainsi que l'acide fondu et pulvérisé, dans de l'ammoniaque caustique, étendue de deux fois son volume d'eau, et chauffée à 80°. La majeure partie de la résine reste insoluble. On filtre, on traite le résidu par de l'eau bouillante, et l'on concentre de nouveau les solutions de cinnamate d'ammoniaque ; on les décompose bouillantes par l'acide chlorhydrique. On obtient de nouveau la majeure partie de l'acide à l'état fondu, et le reste en paillettes cristallines minces et presque blanches, déposées par le refroidissement de la solution du sel ammoniac. On exprime ces dernières et on les lave, ainsi que l'acide fondu, avec un peu d'eau froide.

On réunit enfin tout l'acide dans une capsule en porcelaine, qu'on recouvre exactement d'une feuille de papier, et on chauffe graduellement jusqu'à ce que toute l'eau se soit dégagée. La quantité d'acide qui se volatilise, dans ces circonstances, même en chauffant la capsule jusqu'à 200°, est très-insignifiante. L'acide fondu et sec est concassé et soumis à la distillation dans une cornue : il passe un liquide incolore, limpide, réfractant fortement la lumière, et qui se concrète en une masse cristalline, blanche, semblable à la stéarine. C'est l'acide cinnamique parfaitement pur. Vers la fin de l'opération, lorsqu'on voit des vapeurs jaunâtres s'élever dans la cornue, on change de récipient. Il est utile d'incliner fortement la cornue et de la chauffer même à la partie supérieure, les vapeurs étant très-lourdes et se condensant avec une extrême facilité. L'acide qui passe est jaunâtre et souillé par les produits huileux volatils provenant de la décomposition de la résine. On distille jusqu'à ce que la matière de la cornue soit tout à fait charbonnée. L'acide jaunâtre, dissous dans l'eau bouillante et filtré (le filtre employé par M. Plantamour rend dans cette occasion d'excellents services), fournit une cristallisation très-belle, d'un blanc de neige, et tout à fait pure. Les matières huileuses sont retenues par le filtre.

L'acide cinnamique dissous dans l'alcool fournit, par l'évaporation spontanée, de très-beaux cristaux prismatiques aplatis appartenant au système du prisme rectangulaire oblique. L'analyse de l'acide

distillé et fondu a donné presque exactement la composition de l'acide cinnamique pur.

L'auteur établit ensuite par d'autres expériences que l'acide cinnamique existe seul libre dans le baume de Tolu, ou que, du moins, il n'y est accompagné que de très-peu d'acide benzoïque ; il démontre que l'acide libre de ce baume est réellement de l'acide cinnamique, ainsi que l'a établi M. Frémy, et que si M. Deville en a retiré beaucoup d'acide benzoïque, cela tient sans doute à ce que ce chimiste a cherché à isoler les acides en traitant les résines par des lessives alcalines concentrées, circonstance dans laquelle les deux résines se transforment de manière à produire une forte proportion d'acide benzoïque.

La partie résineuse du baume de Tolu est formée de deux résines distinctes : α et β que nous avons mentionnées.

Résine α. — Pour l'obtenir, on épuise, par l'alcool froid, le baume de Tolu débarrassé de tolène et d'acide cinnamique. La solution, évaporée, fournit une résine brune, cassante, brillante, qui retient fortement de l'alcool ; pour l'en débarrasser, on la fait bouillir avec de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique, pour enlever, autant que possible, la soude qu'elle pourrait encore contenir ; enfin, on la réduit en poudre fine et on la dessèche dans le vide, d'abord à la température ordinaire, puis à 100°.

Propriétés. — La résine α du baume de Tolu est brune, cassante à froid, brillante ; réduite en poudre, elle s'agglomère déjà à 16° C. ; à 60° C., elle est parfaitement fondue. Bouillie longtemps avec l'eau, elle colore cette dernière en jaune. Elle est facilement soluble dans l'éther et dans les alcalis caustiques fixes. Une solution concentrée de potasse caustique produit un précipité de résinate potassique brun, insoluble dans la liqueur, mais qui se dissout immédiatement dans l'eau pure. Distillée avec une solution très-concentrée de potasse caustique, elle fournit du benzoène, qui se dégage avec les vapeurs d'eau ; la masse alcaline de la cornue, dissoute dans l'eau et décomposée par un acide, donne de l'acide benzoïque et de la résine. Avec l'acide sulfurique concentré, elle se colore en pourpre et se dissout même à froid ; si l'action n'a point été prolongée, l'addition d'eau précipite de la solution sulfurique, une résine purpurine non sulfurée ; dans le cas contraire, la liqueur reste claire, d'une teinte vineuse, et contient alors un acide sulfurique copulé.

Les produits de la distillation sèche sont des gaz formés principalement d'oxyde de carbone et d'acide carbonique; un produit liquide huileux qui, par la potasse caustique concentrée, se sépare en benzoène et en acide benzoïque ; un autre liquide huileux, limpide, non acide, dont le point d'ébullition est supérieur à 250°, et qui noircit fortement par l'action de l'acide sulfurique concentré. Une certaine quantité de résine α, réduite en poudre fine et exposée pendant plusieurs mois à l'action de l'air, de l'humidité et du soleil (on fut obligé de la pulvériser à plusieurs reprises) était devenue plus foncée en couleur et moins fusible. Traitée par une faible solution de carbonate de soude à 100°, elle lui abandonna une petite quantité d'acide cinnamique; le résidu traité par l'alcool froid, ne fut pas dissous complétement; la résine, peu soluble, purifiée, donna à l'analyse des nombres qui se rapprochaient beaucoup de la composition de la résine β du baume de Tolu (69 pour 100 de carbone sur 6,2 pour 100 d'hydrogène). La résine α, traitée par l'acide nitrique, fournit de l'acide benzoïque coloré, de l'essence d'amandes amères, de l'acide hydrocyanique et des gaz formés de peu d'acide carbonique et de beaucoup de deutoxyde d'azote. Il ne se forme point d'acide nitrophénisique (nitropicrique). Sous ce dernier rapport les résines du baume de Tolu présentent une différence essentielle avec celles du benjoin, du *xanthorea hastilis* et du styrax.

La résine β reste pour résidu quand on traite les résines du baume de Tolu par l'alcool froid. Pour chasser ce dernier, on fait bouillir la résine avec de l'eau aiguisée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Elle ne fond pas complétement dans l'eau bouillante, mais elle s'y ramollit beaucoup. Elle est très-cassante, et se laisse pulvériser avec une extrême facilité. Sa couleur est terne et d'un jaune brunâtre ; elle ne possède ni odeur ni saveur, et ne fond qu'au-dessus de 100°. Elle est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, surtout à froid. Il est assez difficile de séparer complétement les deux résines du baume de Tolu, mais on parvient, sans beaucoup de peine, à obtenir une certaine quantité de chacune d'elles à l'état de pureté. Pour la résine β, on n'a qu'à épuiser la résine bien pulvérisée huit ou dix fois par l'alcool et par l'éther froid ; le résidu ne contient alors plus de résine α. Pour obtenir celle-ci pure, il faut, au contraire, traiter la résine pulvérisée peu de temps par les dissolvants froids ; séparer la partie dissoute, isoler la résine par

l'évaporation, la pulvériser et la traiter de nouveau par l'alcool ou l'éther froid pendant 5 à 6 minutes. On répète cette opération quatre ou cinq fois. La résine séparée de la dernière solution alcoolique ou éthérée est la résine α pure.

La résine β se dissout à froid dans l'acide sulfurique, sans dégagement de gaz sulfureux ; la solution est d'un brun rougeâtre ; en attirant l'humidité de l'air, elle prend une belle teinte violette.

La potasse caustique dissout la résine, et donne une liqueur brune assez foncée.

La résine distillée avec de la potasse caustique concentrée ne fournit que très-peu d'huile volatile avec les vapeurs d'eau ; l'huile n'apparaît que lorsque la potasse est devenue sèche et la température très-élevée. La masse se charbonne, l'acide nitrique produit les mêmes réactions qu'avec la résine α ; il n'y a point formation d'acide nitropicrique.

M. Kopp fait observer, à cette occasion, qu'en étudiant l'action de l'acide nitrique sur les substances organiques, il faut avoir soin d'employer un acide nitrique exempt d'acide chlorhydrique dont la présence modifie singulièrement les résultats et qui a surtout pour effet de faciliter la production d'acide oxalique.

Ainsi, par exemple, les résines de benjoin, de Tolu, du Pérou, ne fournissent point d'acide oxalique avec l'acide nitrique, si ce dernier est pur ; le contraire arrive avec un acide chargé d'acide hydrochlorique. En traitant l'essence de térébenthine, l'élémi, par un pareil acide, on n'obtient presque pas d'acide térébique, mais des masses d'acide oxalique. La même observation s'applique à la préparation de l'acide styphnique ou oxypicrique par l'action de l'acide nitrique sur le jaune indien ou sur les gommes-résines.

La résine β renferme environ 2,5 pour 100 de cendres, formées de matières terreuses, carbonate de chaux, silice et une petite proportion de carbonate de soude (4 gr. ont fourni 0,095 de résidu fixe).

Action de l'acide nitrique sur les résines du baume de Tolu.

Ces résines étaient exemptes d'acide cinnamique. Quand on les chauffe avec l'acide nitrique, il y a réaction très-vive, la matière se boursoufle, et il se dégage des produits nitreux mélangés d'acide

carbonique; vers la fin cependant, il ne se forme plus que du deutoxyde d'azote presque pur.

C'est dans le résidu du traitement que se trouve l'acide benzoïque que M. Kopp appelle *amorphe;* cet acide possède les propriétés de l'acide benzoique cristallisé, mais il s'en distingue par sa forme floconneuse; il se transforme dans le premier par la sublimation.

Il doit son état amorphe à une très-petite quantité de matière colorante jaune qu'il retient même dans ses combinaisons avec les oxydes; les sels produits par cet acide amorphe sont incristallisables comme l'acide lui-même.

234. — Sur la distillation de la résine commune; par M. Louvet (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 183).

Les détails insérés dans les *Comptes rendus* sont les suivants :

« Lorsque la résine commune (résine du *Pinus maritima*) est soumise à la distillation destructive dans une cornue de fer, outre une espèce de braise qui reste dans la cornue, on obtient deux produits principaux : une huile essentielle jaune et une huile grasse très-consistante.

« L'huile essentielle, connue en fabrique sous le nom de *vive essence*, est une pyrélaïne très-fluide, d'une couleur jaune et d'une odeur très-pénétrante. Elle contient de l'eau, de l'acide acétique et de la poix. Jusqu'à présent cette substance est à peu près demeurée sans usage, et dans les fabriques d'huile de résine, elle est considérée comme un produit accessoire, sans aucune importance. En faisant quelques recherches pour résoudre une question qui, jusqu'à présent, a été considérée comme insoluble, savoir : l'application à l'éclairage de l'huile grasse de résine et sa substitution aux huiles de semences oléifères, j'ai trouvé que la vive essence, convenablement rectifiée sur de la chaux vive, pour la débarrasser de l'acide acétique, de l'eau et de la poix qu'elle contient, pouvait être parfaitement appliquée à l'éclairage des appartements, en la brûlant dans des appareils appropriés. On sait qu'il existe des lampes de construction particulière, inventées en Angleterre, où elles sont connues sous le nom de *vesta-lamp*, dans lesquelles on brûle la térébenthine rectifiée, sans fumée et avec une lumière éclatante. On a essayé d'in-

troduire et de fabriquer ces lampes en Belgique, mais l'entreprise paraît avoir totalement échoué. Néanmoins, ces lampes sont fort employées dans le royaume-uni et dans les colonies. Chez nous, ces appareils sont désignés sous le nom de *lampe camphine;* et on a appelé camphine la térébenthine rectifiée, sans doute pour en dissimuler la nature véritable. J'ai reconnu que la vive essence de résine rectifiée, substituée à la térébenthine pure dans la *vesta-lamp*, égalait, si elle ne dépassait pas, cette huile essentielle.

« J'ai trouvé aussi que la vive essence de résine rectifiée par distillation sur de la chaux vive, pouvait remplacer parfaitement l'huile essentielle de térébenthine dans tous les emplois en peinture; mêlée aux couleurs à l'huile elle agit comme un siccatif énergique.

« En terminant, je ferai remarquer qu'il serait possible d'augmenter la production de la vive essence, si l'on avait pour but de préparer ce produit en faisant tomber la résine à l'état fondu dans un vase rempli de coke et chauffé au rouge obscur. Par ce procédé, on obtient beaucoup de gaz d'éclairage, et, suivant ce que rapporte Berzélius dans son *Traité de Chimie,* environ un tiers en poids de la résine employée de vive essence. »

275. — Sur la résine de Dammar; par M. Dulk (*Journal für prakt. Chemie,* t. XLV, p. 16).

La résine de Dammar a été successivement étudiée par Brandes, Lucanus et M. Thomson.

M. Thomson a obtenu avec elle plusieurs corps nouveaux auxquels il attribue une composition et des rapports que M. Dulk conteste.

La résine examinée par ce chimiste était jaunâtre, transparente quand elle était en petits fragments, d'une cassure brillante, sans odeur et sans saveur. Elle se triture sans difficulté. Vers 73° C. elle entre en fusion; très-combustible elle laisse, après la combustion, un résidu de 0,215 pour 100 de cendres renfermant de l'acide sulfurique, du fer, de la chaux et de la potasse.

L'alcool et l'éther ne dissolvent cette résine qu'en partie; l'acide sulfurique concentré, les huiles grasses et éthérées la dissolvent complétement.

Les acides acétique et chlorhydrique, la potasse et l'ammoniaque sont sans action, même à chaud; l'acide nitrique la décompose.

L'acide sulfurique qui la dissout en se colorant en rouge, la laisse

déposer de nouveau quand on ajoute de l'eau ; il paraît cependant qu'alors elle est un peu modifiée; quoique l'éther et l'alcool dissolvent ce précipité dans les mêmes rapports que la résine pure.

Quand on fait bouillir la résine avec un mélange de chlorate de potasse et d'acide hydrochlorique, il se produit une écume blanche qui contient 25,96 pour 100 de chlore.

Soumise à la distillation sèche avec de la chaux sodée, cette résine dégage d'abord de l'hydrogène, puis des hydrogènes carbonés ; il reste une résine très-peu soluble dans l'alcool ordinaire, mais se dissolvant dans l'alcool absolu , bouillant ; la dissolution ne réagit pas sur les couleurs végétales et, par le refroidissement, elle abandonne la résine. La potasse et l'ammoniaque sont sans action; l'acide chlorhydrique en dissout un peu, l'ammoniaque précipite cette dissolution, et le précipité développe, à chaud, une forte odeur d'acide valérique.

Nous donnons ici les nombres obtenus, par l'analyse élémentaire, avec cette résine modifiée, et nous les mettons en regard avec ceux fournis par la résine pure.

Résine modifiée.		Résine pure.	
C.	78,52	C.	82,53
H.	10,45	H.	11,29
O.	11,03	O.	6,18

La différence que l'on remarque entre ces nombres rend bien compte du dégagement d'hydrogène carboné qu'on a observé en chauffant la résine de Dammar avec de la chaux sodée. D'après M. Dulk la résine de Dammar est formée d'une gomme, d'un hydrogène carboné , d'un hydrate de ce dernier et d'un acide qui en dérive. Ces différentes matières se déposent quand on traite la résine par l'éther ou l'alcool , mais en même temps elles se décomposent partiellement ; un contact prolongé avec ces deux substances amène surtout la formation d'une grande quantité d'hydrate.

Quand on traite la résine par l'alcool aqueux d'abord , puis par l'alcool absolu, et enfin par l'éther, on obtient l'acide dammarylique $C^{45}H^{37}O^{4}$, et l'acide anhydre $C^{45}H^{36}O^{3}$.

L'un et l'autre forment des sels.

Le premier constitue une poudre électrique fusible à 56° C. et surnageant l'eau. Sa dissolution alcoolique rougit le papier de tournesol.

Les sels de potasse sont bruns, solubles dans l'alcool et l'éther, mais décomposables par l'eau.

Agité avec une dissolution d'ammoniaque l'acide dammarylique hydraté fournit un savon blanc.

Il forme des combinaisons de plomb d'une composition difficile à déterminer.

M. Dulk représente l'un des deux sels de potasse par la formule :

$$3(C^{45}H^{36}O^{3}) + KO,HO$$

L'acide dammarylique anhydre a beaucoup d'analogie avec le précédent acide; il rougit plus fortement le tournesol, il est plus blanc, il fond à 60° et il est plus dense que l'eau. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide sulfurique et les huiles.

Son sel de potasse est composé d'après la formule :

$$2(C^{45}H^{36}O^{3})KO.$$

Son sel d'argent $3(C^{45}H^{36}O^{3})AgO,HO.$

Si l'on compare cette dernière formule avec celle du sel de potasse formé par l'acide hydraté, on n'observe aucune différence, et on se demande ce qui autorise M. Dulk à faire d'un seul acide deux acides différents ; surtout parce qu'il déclare lui-même n'avoir pas analysé ces sels; il s'est borné à en déterminer les équivalents.

Dammaryle $C^{45}H^{36}$. Cet hydrogène carboné est très-oxydable ; on l'obtient en traitant par l'éther la résine de Dammar privée d'acide dammarylique. Sa dissolution éthérée se décompose aussi dans le vide.

Pour le préparer on évapore rapidement la dissolution éthérée par un courant d'air sec et chaud, puis on fait bouillir le résidu, pendant quelques secondes, dans l'eau chaude, que l'on enlève ensuite rapidement à l'aide d'une machine pneumatique. Le dammaryle se gonfle en choux-fleurs qui se laissent facilement sécher.

Ce carbure est blanc, amorphe, sans odeur ni saveur ; il est très-friable et constitue une poudre blanche volumineuse semblable à la magnésie. Il se modifie dans l'alcool sans s'y dissoudre.

Traité par le chlore il absorbe environ 34 pour 100 de ce gaz. Quand on chauffe le composé chloré à 125° il se dégage de l'eau et de l'acide chloreux sans que le composé perde sa couleur blanche.

Dammaryle demi-hydraté $2(C^{45}H^{36}) + HO$. — Ce composé reste après qu'on a épuisé la résine de Dammar par l'alcool et l'éther; c'est

l'hydrate dont nous avons déjà parlé. L'acide acétique, l'ammoniaque et la potasse sont sans action sur lui. L'essence de térébenthine le dissout à chaud; l'acide sulfurique le dissout également, mais il ne tarde pas à le décomposer.

276.— Sur la résine de gayac; par M. Schoenbein (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIII, p. 489).

On sait depuis longtemps que le chlore et l'acide hyponitrique possèdent la propriété de bleuir la résine de gayac; M. Schœnbein annonce que cette propriété appartient également au brome, à l'iode, à l'ozone, au peroxyde de manganèse, au plomb, à l'argent et au platine divisé.

L'oxygène libre ne bleuit pas cette résine.

En dissolvant 1 partie de résine de gayac dans 10 parties d'alcool, et en agitant la dissolution pendant quelques minutes avec un trentième de peroxyde de manganèse pulvérisé, la liqueur se colore en bleu indigo très-intense; vue par transmission, elle paraît rouge.

Cette liqueur se décolore rapidement quand on l'agite avec du phosphore, de l'étain, du fer, du zinc, du cadmium et de l'hydrogène sulfuré ou sélénié; l'acide sulfureux, les protoxydes ou les protochlorures de fer et d'étain, le prussiate jaune, et enfin un grand nombre d'acides et bases alcalines, agissent de la même manière.

277.— Sur l'oxydation du sang-dragon par l'acide nitrique; par M. Blumenau (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVII, p. 127).

L'acide nitrique de 1,35° de densité attaque violemment le sang-dracon pur; le résultat de la réaction est de l'acide oxalique et un peu d'acide picrique.

Si, à l'acide nitrique de cette densité, on ajoute préalablement son poids d'eau, la réaction est plus lente. Le sang-dragon se dissout lentement avec dégagement de vapeurs nitreuses, et il se produit une odeur qui rappelle celle de l'acide prussique. Quand, après une nouvelle addition d'acide nitrique, il ne se produit plus de vapeurs rouges, on évapore jusqu'à siccité, on exprime le résidu et on neutralise par du carbonate de soude. On décolore ensuite par le charbon animal, on concentre et on précipite par l'acide nitrique.

Le précipité est formé de deux substances, l'une volatile, c'est de l'acide nitrobenzoïque, et l'autre fixe, que l'auteur n'a pas examinée.

278. — Recherches sur les bases organiques volatiles; par M. Hofmann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 129, t. LXVII, p. 61 et p. 129).

Dans une série de mémoires publiés depuis quelques années et analysés dans les précédents annuaires, M. Hofmann a décrit des sels d'aniline qui avaient échangé une partie de leur hydrogène contre du chlore, du brome ou de l'acide hypoazotique, sans perdre pour cela leur caractère salin.

Il restait à examiner l'action du cyanogène et celle de l'iode. Car on ne connaît pas de combinaison dans laquelle l'hydrogène soit substitué par le cyanogène, et il paraît réellement, d'après les recherches que nous allons exposer, que cette substitution est irréalisable. De leur côté les combinaisons dans lesquelles l'hydrogène est remplacé par l'iode, sont peu étudiées; et à en juger par les expériences que M. Pelletier a faites sur l'action que l'iode exerce sur la quinine, la strychnine, la brucine, on croirait que l'iode se combine directement avec ces alcaloïdes, mais il est certain qu'on ne connaît que bien peu de cas de substitution de l'hydrogène par l'iode.

Action du cyanogène sur l'aniline.

L'aniline absorbe le cyanogène avec dégagement de chaleur et en se colorant en rouge, il se dégage de l'acide cyanhydrique; à mesure que la saturation s'opère, l'odeur de cet acide est remplacée par celle du cyanogène; mais si alors on ferme le vase et qu'on abandonne le liquide à lui-même, il absorbe tout le cyanogène, et au bout de 12 heures on reconnaît de nouveau l'odeur de l'acide cyanhydrique; en même temps il s'est déposé une substance cristalline.

On observe les mêmes phénomènes avec une dissolution alcoolique d'aniline, et comme les produits, ainsi obtenus, se prêtent plus aisément à la purification, M. Hofmann a toujours opéré avec une dissolution alcoolique.

La masse cristalline qui se dépose, consiste en plusieurs substances dont deux plus abondantes. Si on interrompt l'opération dès que le liquide répand une odeur de cyanogène, on obtient des cristaux qui ne renferment que peu des autres produits.

Ces cristaux constituent *la cyaniline* $= C^{14}H^{7}Az^{2}$; elle résulte donc de l'union pure et simple du cyanogène avec l'aniline.

Pour débarrasser ces cristaux des eaux mères qui les colorent en

rouge, on les lave avec de l'alcool froid qui ne dissout presque pas la cyaniline.

Cependant, M. Hofmann préfère laver une ou deux fois avec de l'alcool et dissoudre ensuite dans l'acide sulfurique étendu; il reste ainsi une poudre rouge, cristalline, dont la quantité varie suivant la durée de la réaction. La dissolution sulfurique possède une couleur jaune que le charbon animal modifie à peine. L'ammoniaque la précipite en jaune.

Pour achever la purification, on dissout le précipité sec dans une grande quantité d'alcool bouillant, dans lequel la cyaniline cristallise en belles lames irisées. Après une ou deux cristallisations, la base est incolore.

La cyaniline est très-difficile à brûler; les combustions ont été faites dans de longs tubes.

Cette base est complétement insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, le sulfure de carbone, la benzine, les huiles grasses et éthérées. Chauffée, elle fond entre 210° et 220° C., et se prend en masse cristalline par le refroidissement. En cet état elle est plus dense qu'à l'état cristallisé, car elle tombe au fond de l'eau. Si on chauffe un peu au delà du point de fusion, elle brunit et perd de l'aniline et du cyanure d'ammonium. La cyaniline ne se volatilise pas non plus sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau. Les dissolutions sont complétement neutres.

Quant aux réactions de cette base, il faut remarquer qu'il n'en est plus ici comme de la chloraniline et de la bromaniline; ainsi l'hypochlorite de chaux, l'acide chromique, les copeaux de sapin, etc., ne produisent plus les réactions caractéristiques de l'aniline.

La préparation des sels de cyaniline est accompagnée de quelquelques difficultés, par la tendance que possède le cyanogène de se décomposer à la longue en présence de l'eau. Il est donc important d'obtenir ces sels, le plus vite possible, à l'état solide; c'est pour cela que les sels peu solubles réussissent le mieux.

Si ces sels ne sont autre chose que des sels d'aniline qui ont fixé du cyanogène, il n'en est pas moins vrai qu'il a été impossible de les préparer en traitant les sels d'aniline par le cyanogène, du moins le nitrate n'a rien donné, et le chlorhydrate a fourni une série de phénomènes que M. Hofmann promet de détailler plus tard.

Chlorhydrate de cyaniline, $ClH,C^{14}H^{7}Az^{2}$. — La cyaniline est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré; l'acide faible

la dissout facilement, cependant le résultat de l'évaporation ne renferme plus de chlorhydrate, mais une foule de produits de décomposition, parmi lesquels se trouve une matière à odeur repoussante qu'on rencontre dans différentes métamorphoses de l'aniline. Pour préparer le chlorhydrate de cyaniline, on dissout la base dans l'acide chlorhydrique faible et bouillant, et on ajoute son volume d'acide chlorhydrique concentré; aussitôt la liqueur se décolore et dépose une grande quantité de cristaux incolores qu'on lave avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'éther.

Ce sel est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais on a de la peine à l'y faire cristalliser et on éprouve toujours des pertes. La dissolution aqueuse possède une saveur douce; l'aniline en déplace la cyaniline; à l'état sec, ce chlorhydrate se conserve assez bien, mais en présence de l'humidité il se décompose.

Bromhydrate de cyaniline. $BrH,C^{14}H^{7}Az^{2}$. — Nous n'avons qu'à répéter, pour ce sel, ce qui a été dit sur le chlorhydrate; il se sépare encore plus facilement de la dissolution que le chlorhydrate, quand on vient à ajouter de l'acide concentré.

L'iodhydrate ressemble aux deux précédents, mais il se décompose rapidement en présence de l'air.

Nitrate de cyaniline, $AzO^{5},C^{14}Az^{2}H^{7}+HO$. — La cyaniline se dissout facilement dans l'acide nitrique étendu et bouillant. Après le refroidissement, il se sépare en longues aiguilles blanches peu solubles dans l'eau froide, moins encore dans l'alcool et l'éther. Il forme un sel double avec le nitrate d'argent.

Chlorure de platine et de cyaniline, $Cl^{2}Pt+ClH,C^{14}Az^{2}H^{7}$. — Le bichlorure de platine ne précipite pas les dissolutions étendues de chlorhydrate de cyaniline. Mais en se servant de dissolutions concentrées, on obtient des aiguilles oranges qu'on lave avec l'éther; elles sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais elles n'y cristallisent plus; les dissolutions se décomposent très-facilement.

Le *chlorure d'or et de cyaniline,* $Cl^{3}Au,ClH,C^{14}Az^{2}H^{7}$, se précipite quand on mélange les dissolutions de chlorure d'or et de chlorhydrate de cyaniline. Il est très-soluble dans l'éther et y cristallise; mais les cristaux sont différents : les uns sont à base d'aniline, les autres à base de cyaniline; de plus, la dissolution contient encore des produits de décomposition.

Action de l'iode sur l'aniline.

L'iode se dissout dans l'aniline anhydre avec dégagement de chaleur ; si l'on a évité un excès de ce métalloïde, il se forme, au bout de peu de temps, des aiguilles entourées d'une eau mère brune ; on les purifie en les faisant dissoudre dans l'eau et en décolorant par le charbon animal. Ces aiguilles sont de l'iodhydrate d'aniline, $IH, C^{12}H^{7}Az$.

Les eaux mères contiennent un mélange de différentes substances ; elles renferment de l'iodhydrate d'aniline, de l'iode libre et un produit de décomposition de l'aniline qui contient de l'iode et qui est insoluble dans l'eau, les acides, et dans les alcalis ; l'alcool el l'éther le dissolvent, mais aucun de ces liquides ne l'abandonne sous aucune forme définie ; on y trouve encore l'iodhydrate d'une base organique iodurée, qui renferme sans doute de *l'iodaniline* ; on la sépare facilement au moyen de l'acide chlorhydrique.

Iodaniline, $C^{12}(H^{6}I)Az$. — Pour préparer cet alcaloïde, on ajoute peu à peu de l'iode à de l'aniline anhydre ; la dissolution brune ne tarde pas à se prendre en masse cristalline, qui renferme de l'iodhydrate d'iodaniline et de petites quantités des combinaisons que nous venons d'indiquer.

En ajoutant de l'acide chlorhydrique de 1,11 de densité, les iodhydrates se décomposent, il se forme du chlorhydrate d'iodaniline peu soluble, et il reste du chlorhydrate d'aniline en dissolution. On lave bien avec de l'acide chlorhydrique le sel qui s'est précipité et qui est encore bien coloré, et on le dissout dans l'eau bouillante ; par le refroidissement, il se sépare de beaux cristaux rouge rubis, qui renferment un peu d'iode libre. Il est difficile de les en débarrasser par des cristallisations réitérées, mais au moyen du charbon animal on les purifie du premier coup. En même temps que l'iode, le charbon animal enlève encore le produit de décomposition ioduré de l'aniline. La dissolution est incolore et abandonne des tables analogues à l'acide benzoïque. L'ammoniaque précipite cette dissolution en blanc, le précipité est de l'iodaniline contenant un peu d'une substance iodurée et du phosphate de chaux provenant du noir animal ; on éloigne ces impuretés au moyen de l'alcool qui ne dissout que l'iodaniline, pour abandonner ensuite cette base en masse blanche cristalline quand on ajoute de l'eau.

Les eaux mères brunes dans lesquelles l'iodaniline s'est déposée,

abandonnent, au bout de quelques jours, de grandes lames d'un vert émeraude avec le reflet des cantharides. Les cristaux se conservent très-bien dans l'eau mère, mais ils se détruisent dès qu'on les sèche. Une analyse approximative, que M. Hofmann a pu en faire, nous apprend que ces beaux cristaux ne sont autre chose que du chlorhydrate d'aniline renfermant un peu d'iode.

Le reste des eaux mères contient encore de ce sel, mais exempt d'iode.

L'iodaniline a beaucoup de rapports avec l'aniline et surtout avec la chloraniline et la bromaniline : même odeur aromatique, même saveur piquante et même solubilité dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'acétone, le sulfure de carbone, les huiles grasses et éthérées. Elle est peu soluble dans l'eau ; sa dissolution n'agit pas sur les couleurs végétales ; sa densité est plus grande que celle de l'eau.

Contre son attente, M. Hofmann a toujours vu l'iodaniline cristallisée en prismes; l'isomorphisme de l'iode avec le chlore et le brome, devait faire croire que cette base cristalliserait en octaèdres réguliers comme la chloraniline et la bromaniline.

Ces cristaux fondent à une température peu élevée, à 51° le liquide cristallise; cependant il peut arriver que la liquidité se maintient même à la température ordinaire; le choc d'une baguette de verre suffit alors pour amener subitement la cristallisation.

L'iodaniline est volatile sans décomposition; elle brûle avec une flamme fuligineuse.

De même que l'aniline et les bases correspondantes chlorées et bromées, l'iodaniline colore les copeaux de sapin et la moelle de sureau. Mais, avec l'hypochlorite de chaux, elle ne produit pas la coloration violette qui caractérise l'aniline; la dissolution se colore simplement en rouge. L'acide chromique dissous dans l'eau est sans action; l'acide solide la détruit brusquement.

L'iodaniline est peu stable; exposée à l'air elle se recouvre d'une couche brillante, métallique, et peu à peu elle perd tout l'iode.

Les propriétés basiques de l'iodaniline sont inférieures à celles de l'aniline; tandis que cette dernière déplace plusieurs oxydes métalliques, l'iodaniline ne déplace que l'alumine : d'ailleurs l'aniline décompose les sels d'iodaniline.

Ces sels cristallisent tous avec une grande facilité, mais en général ils sont moins solubles que ceux d'aniline.

Le *chlorhydrate d'iodaniline*, $ClH, C^{12} (H^6I) Az$, est peu soluble

dans l'eau froide. L'acide chlorhydrique concentré précipite entièrement cette dissolution. Ce chlorhydrate cristallise en lames minces et en aiguilles solubles dans l'alcool, et insolubles dans l'éther.

Le *bromhydrate* ressemble en tout point au précédent; l'iodhydrate forme une masse rayonnée plus soluble que les précédents, mais très-peu stable.

Le *sulfate d'iodaniline*, $SO^3, C^{12}(H^6I)Az + HO$, cristallise en lames blanches brillantes; sa solubilité est celle du chlorhydrate. Il paraît qu'il se décompose quand on fait bouillir sa dissolution aqueuse.

L'*oxalate*, $C^2O^3, C^{12}(H^6I)Az + HO$, qui cristallise en longues aiguilles aplaties, est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, et insoluble dans l'éther.

Le *nitrate* se présente en aiguilles fines, très-longues. Il est plus soluble dans l'eau que les précédents; il se dissout également avec facilité dans l'alcool et dans l'éther; sa dissolution ne précipite pas par le nitrate d'argent.

Chlorure double de platine et d'iodaniline, $Cl^2Pt, ClH, C^{12}(H^6I)Az$. — Le bichlorure de platine forme, avec le chlorhydrate d'iodaniline, un précipité orangé, cristallin, qui se lave très-bien avec l'eau et l'éther.

Avec le chlorure d'or, le même chlorhydrate forme un précipité pourpre qui se décompose rapidement.

Produits de décomposition de l'iodaniline.

Les métamorphoses que l'iodaniline subit sous l'influence des réactifs, sont analogues à celles de l'aniline. Le potassium décompose violemment l'iodaniline; il se forme de l'iodure et du cyanure de potassium.

La potasse en dissolution aqueuse ou alcoolique est sans action.

Le chlore forme les mêmes produits que ceux qu'il produit avec l'aniline, c'est-à-dire du trichloraniline et de l'acide chlorophénisique; l'iode se dégage à l'état de chlorure d'iode.

En versant quelques gouttes d'eau bromée dans une dissolution alcoolique d'iodaniline, le liquide se prend en une masse cristalline de tribromaniline et l'iode se dégage à l'état de bromure d'iode.

Le mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique produit du chloranile et de l'acide chlorophénisique.

Quand on chauffe la base iodurée avec de l'acide nitrique concen-

tré, il se produit une réaction très-vive; l'iode se dégage, et il se sépare de l'acide picrique.

En appliquant aux bases chlorées, bromées et iodées, le procédé de réduction que M. Melsens a suivi pour transformer l'acide chloracétique en acide acétique (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 437), M. Hofmann a pu régénérer de l'aniline.

Action du chlorure, du bromure et de l'iodure de cyanogène sur l'aniline.

Avec le chlorure, le bromure et l'iodure de cyanogène, on ne réussit pas davantage à substituer le cyanogène à l'hydrogène qu'en employant directement le cyanogène. L'action que les deux premiers exercent sur l'aniline est la même; tous les deux déterminent la formation d'une nouvelle base organique, la *mélaniline*, $C^{26}H^{13}Az^{3}$, dérivant de deux atomes d'aniline. L'équation suivante rend compte de cette transformation

$$\underbrace{2(C^{12}H^{7}Az)}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{Cl,C^{2}Az}_{\text{Chlorure de cyanogène.}} = \underbrace{C^{26}H^{13}Az^{3},ClH.}_{\text{Chlorhydrate de mélaniline.}}$$

Avec l'iodure de cyanogène on n'obtient que de l'iodaniline accompagnée d'un produit de décomposition de l'aniline.

Des deux procédés connus pour préparer le chlorure de cyanogène, M. Hofmann a préféré celui qui consiste à le produire au moyen du chlore et du cyanure de mercure; car il a observé que l'eau influait sur les produits de la réaction; ce procédé a donc l'avantage de fournir un gaz exempt d'acide chlorhydrique et plus sec que ne l'est celui qui a été préparé en décomposant par le chlore de l'acide cyanhydrique étendu d'eau.

Le bromure de cyanogène a été préparé au moyen du brome et du cyanure de mercure humecté.

Pour se mettre à l'abri des vapeurs du chlorure de cyanogène, M. Hofmann fit passer ce gaz dans l'aniline au moyen d'un aspirateur. On pourrait croire qu'il serait plus simple d'introduire l'aniline dans des flacons remplis de chlorure de cyanogène, mais il se forme, dans ce cas, une combinaison double entre la mélaniline et le bichlorure de mercure, combinaison qui s'oppose énergiquement à la purification de la mélaniline.

En faisant arriver, par le moyen indiqué, du chlorure de cyano-

gène dans de l'aniline anhydre, il se produit une réaction très-vive accompagnée de chaleur; le gaz est absorbé, le liquide se colore, s'épaissit et se prend, peu à peu, en masse cristalline qu'on a soin de maintenir fondue pour l'empêcher d'obstruer le tube de dégagement. Si, après l'absorption, on laisse refroidir, toute apparence de cristallisation a disparu; l'aniline s'est transformée en une masse brune, solide, transparente, qui adhère fortement aux parois du vase. Vers la fin de l'opération, quand la masse acquiert de la consistance, l'absorption se ralentit et une partie du chlorure de cyanogène passe dans l'aspirateur. Pour éviter cette perte, on fait bien de disposer, l'un à la suite de l'autre, plusieurs tubes à demi remplis d'aniline.

C'est la substance résineuse que nous venons de mentionner qui se compose, en majeure partie, de la nouvelle base organique. A l'état de chlorhydrate, elle est accompagnée d'un corps indifférent dont la quantité varie avec l'état d'hydratation du chlorure de cyanogène employé. Ce corps se forme en abondance quand on emploie du chlorure de cyanogène humide préparé avec le chlore et l'acide cyanhydrique.

Le produit de la réaction se dissout presque entièrement dans l'eau. Il reste ordinairement quelques gouttes huileuses; on hâte la dissolution au moyen de la chaleur et d'un peu d'acide chlorhydrique. L'ammoniaque ou la potasse en séparent ensuite une substance blanche, brillante et visqueuse, qui devient cristalline au bout de quelques instants. Si l'action du chlorocyanogène n'a pas été suffisamment prolongée, cette cristallisation s'opère plus lentement, car le produit renferme de l'aniline qui n'a pas été attaquée.

On purifie la mélaniline ainsi obtenue, en la lavant avec de l'eau froide, pour éloigner le chlorure de potassium, et la faisant cristalliser ensuite dans un mélange de parties égales d'alcool et d'éther.

Le nom de *mélaniline* doit rappeler les analogies qui paraissent exister entre cette base et la mélanine de M. Liebig.

A l'état pur, la mélaniline se présente en lamelles blanches, dures et friables, qui rougissent assez facilement quand on les expose humides à l'air. Elles sont sans odeur, mais leur dissolution alcoolique possède une amertume assez persistante. Ces cristaux fondent à 120° ou 130°; entre 140° ou 150° ils se décomposent; il passe de l'aniline incolore et il reste une masse brune amorphe. A l'état fondu, cette base est plus dense qu'à l'état cristallisé.

Peu soluble dans l'eau froide, la mélaniline est assez soluble dans

l'eau bouillante; elle se dissout très-bien dans l'éther, l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, le sulfide carbonique, les huiles grasses et éthérées. Elle cristallise aisément dans un mélange bouillant d'eau et d'alcool. Elle exerce peu d'action sur les couleurs végétales; elle n'agit ni sur les copeaux de sapin, ni sur l'acide chromique, ni sur l'hypochlorite de chaux.

Sa dissolution aqueuse ne précipite ni les sels ferreux, ni les sels ferriques; elle trouble légèrement le sulfate de zinc; elle précipite les sulfates de cuivre et d'argent, et le bichlorure de mercure; les précipités sont des combinaisons doubles.

La mélaniline se dissout facilement dans les acides et forme avec presque tous des sels cristallisables analogues, dans leur constitution, aux sels ammoniacaux. Leurs dissolutions possèdent une saveur amère; la potasse et l'ammoniaque les précipitent tous. Les carbonates les décomposent avec dégagement d'acide carbonique. L'aniline ne les décompose pas; réciproquement la mélaniline ne déplace pas l'aniline de ses combinaisons.

Le *sulfate de mélaniline*, $SO^3,C^{26}H^{13}Az^3,HO$, cristallise en lames rhomboïdales groupées en étoiles. Les cristaux sont peu solubles dans l'eau froide, mais plus solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Le *nitrate*, $AzO^5,C^{26}Az^3H^{13},HO$, cristallise le plus facilement; il se sépare complétement en aiguilles quand la dissolution vient à se refroidir. Le peu de solubilité de ce sel dans l'eau froide fournit, dans l'acide nitrique, un bon réactif de cette base. Ce nitrate est soluble dans l'alcool bouillant, presque insoluble dans l'éther; inaltérable à l'air; cependant, à la longue, il se colore légèrement.

L'*oxalate acide*, $2(C^2O^3,HO) + C^{26}Az^3H^{13}$, s'obtient quand on sursature la mélaniline d'acide oxalique; il ressemble au sulfate, est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, mais très-soluble à chaud; l'éther est presque sans action.

Par la distillation sèche, ce sel dégage volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, avec de l'aniline accompagnée de cette odeur pénétrante dont nous avons déjà parlé. Vers la fin de l'opération il se dépose, dans le col, des cristaux rayonnés, et il reste un résidu de nature résineuse, transparent, analogue à celui qu'on obtient quand on distille la mélaniline.

Les *phosphates* de mélaniline sont très-solubles et cristallisent difficilement.

Le *chlorhydrate*, $ClH,C^{26}Az^3H^{13}$, est le plus soluble de tous les sels de cette base. Il ne cristallise qu'à peine sur l'acide sulfurique, et il est difficile de l'obtenir dans un état approprié à l'analyse.

Le *bromhydrate*, $BrH,C^{26}Az^3H^{13}$, qui est également très-soluble, cristallise cependant en aiguilles groupées en étoiles. Il est analogue au bromhydrate de cyaniline et moins soluble dans l'acide bromhydrique que dans l'eau.

Iodhydrate, $IH,C^{26}Az^3H^{13}$. — Une dissolution concentrée d'acide iodhydrique transforme la mélaniline en un liquide huileux, qui ne tarde pas à cristalliser; l'eau bouillante et l'alcool dissolvent cette masse, qui se décompose rapidement à l'air.

Le *fluorhydrate* constitue de beaux cristaux assez solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool.

Le *chlorure de platine et de mélaniline*, $Cl^2Pt,ClH,C^{26}Az^3H^{13}$, se précipite en partie quand on verse du bichlorure de platine dans une dissolution de chlorhydrate de mélaniline; la dissolution fournit elle-même, au bout de quelque temps, des cristaux de ce sel double. Il est peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther.

Le *chlorure d'or et de mélaniline*, $Cl^3Au,ClH,C^{26}H^{13}Az^3$, se prépare comme le précédent; le liquide trouble d'abord, se clarifie bientôt et renferme dès lors de magnifiques aiguilles jaune d'or. Pour cela il ne faut pas prendre des dissolutions concentrées qui détermineraient un précipité immédiat. Peu soluble dans l'eau, ce sel est assez soluble dans l'alcool et très-soluble dans l'éther qui l'enlève même à la dissolution aqueuse; il se précipite au fond et cristallise, finalement, en beaux prismes à 4 pans.

Mélaniline et nitrate d'argent, $AzO^5AgO,2(C^{26}Az^3H^{13})$.—Le nitrate d'argent forme, avec les dissolutions alcooliques de mélaniline, un précipité blanc qui se dépose rapidement aux parois du verre et qui se décompose quand on le fait dissoudre dans l'alcool; on l'obtient en verrues cristallines quand on opère avec des dissolutions alcooliques.

Le bichlorure de mercure produit aussi un précipité blanc; ce précipité est très-soluble dans l'acide chlorhydrique et s'en sépare en longues aiguilles blanches.

Métamorphoses de la mélaniline.

M. Hofmann promet un mémoire détaillé sur les métamorphoses

que la mélaniline peut éprouver et qui paraissent très-variées ; en attendant, il communique à cet égard une série de faits d'un grand intérêt.

Vu la modification profonde que le chlore fait subir à l'aniline, il était à croire qu'il en serait de même de la mélaniline ; jusqu'ici, cependant, l'auteur n'a observé que des phénomènes de substitution.

En versant un excès d'eau chlorée dans une dissolution de chlorhydrate de mélaniline, la base se précipite en masse résineuse qui durcit peu à peu sans cristalliser ; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et n'est ni acide ni alcaline ; elle n'a pas été analysée.

Si on n'ajoute l'eau de chlore que peu à peu, la liqueur se trouble, mais se clarifie de nouveau dès qu'on agite. Quand le corps résineux, qui se sépare, ne se dissout plus par l'agitation, on filtre et on évapore à pellicule ; après le refroidissement, il se dépose des aiguilles qui constituent le *chlorhydrate de chloromélaniline*,

$$ClH, C^{26}\left\{\begin{matrix} H^{11} \\ Cl^{2} \end{matrix}\right\} Az^{3},$$

que l'ammoniaque décompose sans peine.

Le *chlorure de platine et de dichlomélaniline* $Cl^2Pt,ClH,C^{26}(H^{11}Cl^2)Az^3$ se précipite en petits cristaux orangés qui se purifient aisément par l'éther.

L'action du brome se calque sur celle du chlore ; les aiguilles étoilées qui se déposent sont le chlorhydrate de dibromélaniline $ClH,C^{26}(H^{11}Br^2)Az^3$, peu solubles dans l'eau, se fondant dans une petite quantité d'eau bouillante pour se prendre en masse cristalline par le refroidissement.

Quand on verse de l'ammoniaque dans la dissolution de ce sel, il se précipite une masse cristalline blanche, se déposant, dans l'alcool, en écailles blanches qui constituent la *dibromélaniline*

$$C^{26}(H^{11}Br^{2})Az^{3},$$

presque insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et l'éther ; ses dissolutions sont très-amères.

Sous l'influence de la chaleur, cette base se comporte comme la mélaniline ; elle se décompose en *bromaniline* et en un résidu dont il a déjà été question. Cette décomposition est intéressante en ce

qu'elle fournit un moyen d'obtenir la bromaniline directement avec l'aniline.

Chlorure de platine et de dibromélaniline $Cl^2Pt,ClH,C^{26}(H^{11}Br^2)Az^3$. — Ce sel s'obtient à l'aide de dissolutions concentrées et chaudes ; par le refroidissement, il se sépare en écailles dorées presque insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, un peu plus dans l'alcool.

M. Hofmann indique encore quelques tentatives qu'il a faites pour obtenir des bases contenant le brome dans d'autres proportions ; sans rien avancer de définitif, il croit qu'il a obtenu la base à 3 équivalents et celle à 6 équivalents de brome.

La base iodée n'a pu être obtenue par l'action de l'iode sur l'aniline ; mais on peut préparer la *dijodomélaniline* en traitant une dissolution éthérée d'iodaniline par un courant de chlorure de cyanogène ; il se forme un dépôt cristallin de chlorhydrate d'iodaniline qui disparaît bientôt et se transforme dans une masse transparente qui devient peu à peu cristalline ; c'est du chlorhydrate de dijodomélaniline, qui ressemble à un très-haut degré aux bases correspondantes du chlore et du brome ; il est peu soluble dans l'eau.

La potasse en sépare la base qui cristallise dans l'alcool. M. Hofmann lui assigne la formule

$$C^{26}(H^{11}I^2)Az^3,$$

qui a été contrôlée par le sel de platine $Cl^2Pt,ClH,C^{26}(H^{11}I^2)Az^3$; elle ressemble à ses correspondants chlorées et bromées, mais elle est moins cristalline que ces dernières.

L'acide nitrique ordinaire forme avec la mélaniline du nitrate à la température ordinaire ; mais si l'on chauffe, la réaction devient très-violente ; avec l'acide fumant il se produit une détonation. Par un traitement modéré la mélaniline se transforme soit dans une nouvelle base en cristaux oranges, soit dans un acide en prismes jaunes, suivant la durée de la réaction. M. Hofmann promet des détails dans un prochain mémoire.

La combinaison nitrée qui correspond à la dichlomélaniline se prépare au moyen du chlorure de cyanogène et de la nitraniline.

Pour obtenir la dinitromélaniline, le meilleur moyen consiste à faire passer un courant de chlorure de cyanogène dans une dissolution éthérée de nitraniline ; il se produit ainsi une substance cristal-

line qui renferme deux corps nouveaux solubles dans beaucoup d'eau chaude ; par le refroidissement, il se sépare des aiguilles jaunâtres d'une substance indifférente. La dissolution limpide renferme le chlorhydrate de dinitromélaniline, qui se précipite en jaune sous l'influence de l'ammoniaque. Sa solubilité dans l'eau bouillante permet de la séparer de la nitraniline adhérente.

La *dinitromélaniline* $C^{26}H^{11}(AzO^4)^2Az^3$ se présente en masse cristalline, écaillée, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther; l'eau se précipite de la dissolution alcoolique en belle masse cristalline qui possède l'éclat de l'or.

Elle se décompose par la chaleur et les produits sont comparables à ceux de la mélaniline.

Avec les acides elle forme des sels généralement cristallisables et incolores.

Le *chlorhydrate* $ClH,C^{26}H^{11}(AzO^4)^2Az^3$ cristallise en aiguilles brillantes, aplaties, peu solubles dans l'eau.

Le bichlorure de platine précipite ce sel en cristaux microscopiques peu solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther ; il brûle avec une légère détonation : sa composition s'exprime par la formule :

$$Cl^2Pt,\ ClH,C^{26}H^{11}(AzO^4)2Az^3.$$

Le nitrate est peu soluble, le sulfate et l'oxalate le sont davantage.

Une dissolution alcoolique de mélaniline absorbe une grande quantité de cyanogène. En abandonnant le tout en vase clos, il se dépose des cristaux jaunâtres, soyeux; l'odeur du cyanogène a disparu et est remplacée par celle d'acide cyanhydrique.

Ces cristaux sont de la *dicyanomélaniline* (1) $2(C^2Az) + C^{26}H^{13}Az^3$; ils sont insolubles dans l'eau, mais assez solubles dans l'alcool bouillant. Pour les purifier, on fait écouler les eaux mères qui renferment encore d'autres produits, on lave avec de l'alcool froid et on les fait cristalliser plusieurs fois dans ce liquide. Cette base se présente, dès lors, en aiguilles jaunâtres ; elle ne se volatilise qu'aux dépens des produits de sa décomposition ; il se dégage de l'aniline et du cyanure

(1) Nous conservons ce nom donné par l'auteur, en insistant, toutefois, sur son peu de justesse ; il implique en effet une substitution de l'hydrogène, ainsi que cela a lieu pour la dinitromélaniline, etc.

d'ammonium, et il reste une matière résineuse qui se charbonne à une température plus élevée.

Les propriétés basiques de cet alcaloïde, quoique assez faibles, sont cependant plus considérables que celles des bases qu'il peut former par substitution; il se dissout à froid dans les acides faibles, et la potasse ou l'ammoniaque le précipitent de cette combinaison. Mais on n'a pu réussir à préparer avec lui des sels définis. La facilité avec laquelle les sels de cyananiline se décomposent en présence de l'eau se prononce d'une manière plus forte dans les sels de dicyanomélaniline. La dissolution chlorhydrique de ce dernier se prend au bout de peu de minutes en cristaux qui sont tout autre chose que du chlorhydrate de dicyanomélaniline. De même, en ajoutant un excès d'acide chlorhydrique à une dissolution alcoolique de cette base, la liqueur se colore en jaune, redevient incolore et laisse déposer des aiguilles blanches d'un corps nouveau. Dans les deux cas, la liqueur contient de l'ammoniaque.

Enfin il paraît qu'il y a là une mine très-riche à exploiter; M. Hofmann s'en occupe activement, et il croit avoir remarqué, dans les produits de la décomposition de la mélaniline, un corps qui serait le *mellon* de la série anilique.

279. — Recherches sur quelques alcalis organiques, à l'aide du microscope ; par M. Anderson (*Journal de Pharmacie et de Chimie,* 3e série, t. XIII, p. 443).

On fait dissoudre l'alcaloïde dans de l'acide chlorhydrique étendu; on mêle à une goutte de solution, placée sur une plaque de verre, une goutte d'ammoniaque peu concentrée (si l'on recherche l'alcaloïde), ou de sulfocyanure de potassium (si l'on veut obtenir le sulfocyanure de cette base). On met ensuite la plaque de verre sous le champ d'un microscope grossissant 250 fois. Il faut avoir soin de ne pas trop concentrer la solution dont on veut déterminer la nature; les cristaux seraient alors confus et difficiles à caractériser.

Voici maintenant sous quelle forme se présentent les cristaux et les divers alcalis :

L'hydrochlorate de *strychnine*, traité par l'ammoniaque, donne immédiatement de petits cristaux prismatiques très-nets et presque tous de mêmes dimensions. Le sulfocyanure de strychnine est en

aiguilles aplaties, tantôt isolées, tantôt en groupes irréguliers, terminées en angle aigu ou par une extrémité tronquée.

La *brucine* donne, après quelques instants, des cristaux étoilés en groupes irréguliers; le sulfocyanure de cette base cristallise en petites touffes extrêmement minces.

Les sels de *morphine* donnent, par l'ammoniaque, des cristaux rhomboédriques: le sulfocyanure de cette base ne cristallise pas.

La *narcotine* fournit des cristaux en forme de branches.

Le sulfocyanure est amorphe.

La *cinchonine* est tantôt en granules confus, tantôt en petites masses granuleuses, composées de cristaux aciculaires, plus ou moins distincts, irradiant comme d'un centre. Le sulfocyanure de cette base est en prismes à 6 pans, mélangés de cristaux irréguliers et de tables rectangulaires.

La *quinine* se présente sous forme d'un précipité amorphe; son sulfocyanure est en petits groupes irréguliers de prismes aciculaires qui ont beaucoup de rapport avec ceux de la *strychnine,* mais plus longs et plus irréguliers. L'ammoniaque est un excellent moyen de distinguer les deux bases, puisque la *strychnine* donne, par ce réactif, des cristaux, et la *quinine* une masse amorphe.

L'*atropine* est précipitée seulement par l'ammoniaque, et en masse amorphe.

280. — Sur les alcaloïdes chlorés et bromés; par M. Laurent (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 302).

Ce travail, dont nous avons déjà fait connaître les principaux résultats (*Annuaire de Chimie,* 1846, p. 583), contient en outre quelques indications sur la strychnine et la brucine.

M. Laurent a fait agir le brome sur le chlorhydrate de strychnine; il s'est formé d'abord un précipité résinoïde, et la liqueur a retenu de la strychnine bromée que l'ammoniaque a précipitée; mais la proportion de brome était trop faible pour croire que toute la strychnine, restée en solution, ait été attaquée.

Le chlore a agi de même; le produit résinoïde a été séparé par filtration; le premier précipité, formé par l'ammoniaque, a été également rejeté, et c'est sur le second précipité que M. Laurent a agi. Il est blanc, insoluble dans l'eau; neutralisé par l'acide sulfurique, il a donné un sel cristallin qui correspond exactement au sulfate de strychnine, mais dans lequel le chlore s'est substitué à

de l'hydrogène, ainsi qu'on en peut juger par le rapprochement suivant :

Sulfate de strychnine..... SO^3, HO, $C^{44}H^{24}Az^2O^4$, 7HO.
Sulfate de strychnine chloré... SO^3, HO, $C^{44}H^{23}ClAz^2O^4$,7HO.

La brucine bromée a été préparée à l'aide du sulfate de brucine dissous dans l'eau; M. Laurent y verse une solution de brome dans de l'alcool faible; il sépare le premier dépôt résinoïde, jusqu'à ce que le tiers environ de la brucine soit précipité, puis il verse de l'ammoniaque; le précipité est dissous dans l'alcool très-faible, puis additionné successivement d'eau bouillante légèrement alcoolisée, et d'eau distillée bouillante; la liqueur se trouble, et laisse ensuite déposer des aiguilles qui contiennent :

$$C^{46}H^{25}BrAz^2O^8.$$

281. — Sur les phosphates à bases organiques; par M. Anderson (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 55).

M. Nicholson a déjà fourni quelques analyses sur ce sujet (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 423); il est vrai que ses recherches ne portaient que sur les phosphates d'aniline.

Le travail de M. Anderson a été entrepris dans le but de vérifier les résultats que M. Regnault obtint, dans le temps, en analysant le phosphate de strychnine. M. Regnault considérait ce phosphate comme formé d'équivalents égaux d'acide phosphorique et de strychnine avec 1 équivalent d'eau. M. Anderson n'est pas de cet avis.

Phosphate à 1 équivalent de strychnine. — On obtient ce sel en faisant digérer, à une légère chaleur, de la strychnine avec de l'acide phosphorique tribasique, étendu d'eau. Par le refroidissement, le sel se dépose en aiguilles groupées en rayons; elles sont acides, d'une saveur très-amère. L'analyse a conduit l'auteur à la formule :

$$PhO^5, C^{44}Az^2H^{24}O^4 + 3aq.$$

Phosphate à 2 équivalents de strychnine. — En faisant digérer la dissolution du précédent sel avec de la strychnine en poudre, ce nouveau sel se sépare en cristaux; mais on ne parvient jamais à transformer ainsi tout le phosphate monobasique. On pu-

rifie par plusieurs cristallisations; le sel acide est plus soluble que celui-ci.

Ce sel n'a pas de réaction acide; il cristallise en belles tables rectangulaires. M. Anderson lui attribue la formule :

$$PhO^5, 2(C^{44}Az^2H^{24}O^4)\ 2HO + 18aq.$$

Les dix-huit atomes d'eau se dégagent à 100°.

L'excès de carbone que M. Regnault a trouvé pour le phosphate, et qui l'a conduit à une formule différente, provient sans doute de la présence d'une certaine quantité de ce sel bibasique, qu'on ne connaissait pas alors.

Phosphate bibasique de brucine séché à 100° :

$$PhO^5, 2(C^{46}Az^2H^{26}O^8) + 2HO.$$

Quand on fait digérer de la brucine avec de l'acide phosphorique tribasique, la brucine se dissout rapidement, et cristallise, après concentration, en prismes brunâtres. Il est assez soluble dans l'eau froide, soluble en toutes proportions dans l'eau chaude. Il est neutre. Les cristaux sont efflorescents; chauffés à 100°, ils fondent, et se prennent en masse résineuse par le refroidissement.

Quand on fait digérer du phosphate de soude avec de la brucine, on obtient de gros prismes d'un sel double, que M. Anderson représente par $PhO^5, C^{46}Az^2H^{26}O^8 + NaO + 2HO$.

Phosphate de quinine tribasique, $PhO^5, 3(C^{20}AzH^{12}O^2) + 7HO$. — Ce sel se dépose en aiguilles d'une dissolution obtenue en faisant digérer de la quinine avec de l'acide phosphorique chaud. Il est sans action sur les couleurs végétales.

M. Anderson a encore obtenu un sel tribasique renfermant 15 équivalents d'eau qu'il perdait entièrement à 100°.

282. — Nouvelle base organique de l'opium; par M. Merck (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 125).

Cette base, dont M. Merck n'indique pas la préparation, a été retirée des résidus d'opium, provenant de la préparation des différents alcaloïdes connus. Elle se sépare de la dissolution alcoolique, en cristaux blancs, enchevêtrés. Elle est peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant qui l'abandonne par le refroi-

dissement. L'éther chaud la dissout mieux que l'éther froid. L'eau ne la dissout pas. L'acide sulfurique la colore en bleu. M. Merck nomme cette base *papavérine* et il la représente par $C^{40}AzH^{21}O^{8}$.

Avec l'eau elle forme des sels peu solubles, parmi lesquels le chlorhydrate se distingue par la facilité avec laquelle il cristallise.

La papavérine se dissout facilement dans un peu d'acide chlorhydrique; quand on ajoute un excès de cet acide, il se sépare un précipité blanc qui se réunit en gouttes huileuses au fond du vase. Peu à peu cette couche huileuse se transforme en cristaux de chlorhydrate.

La chaleur favorise cette cristallisation.

Ces gouttes huileuses sont solubles dans l'eau bouillante, mais ils se séparent par le refroidissement.

Le chlorhydrate de papavérine $ClH,C^{40}AzH^{21}O^{8}$ cristallise en prismes rhomboïdaux de 80° tronqués sur les arêtes obtuses.

Les acides sulfurique et nitrique produisent avec la papavérine les mêmes phénomènes que l'acide chlorhydrique.

Le bichlorure de platine précipite le chlorhydrate de papavérine en jaune; le précipité est insoluble dans l'eau et dans l'alcool bouillants.

Quoiqu'ayant quelques analogies avec la narcotine, la papavérine en diffère trop par ses réactions pour pouvoir être confondue avec elle.

283. — Sur deux dérivés de la morphine et de la narcotine; par MM. Laurent et Gerhardt (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 112).

M. Arppe a fait connaître (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 592) un composé curieux d'acide sulfurique et de morphine, dans lequel on ne retrouve plus les réactions de la morphine ni de l'acide sulfurique. Cette combinaison, qui rappelait celles de l'ammoniaque, de l'urée et de l'aniline avec divers acides, a été reproduite par MM. Laurent et Gerhardt, qui ont aussi préparé avec la narcotine un composé analogue.

Le mode de préparation employé a été le même que celui de M. Arppe.

La formule adoptée par ce dernier était :

$$4(C^{35}H^{20}AzO^{6}),\ 5SO^{3}.$$

MM. Laurent et Gerhardt qui représentent la morphine par $C^{34}H^{19}AzO^{6}$, préfèrent donner à cette combinaison qu'ils nomment *sulfomorphide* la formule suivante : $C^{34}H^{18}AzO^{6},SO^{2}$. Il y aurait eu, entre la morphine et l'acide sulfurique, élimination de 1 équivalent d'eau, $C^{34}H^{19}AzO^{6}+SO^{3} = C^{34}H^{18}AzO^{6},SO^{2}+HO$. Cette dernière formule est sans doute plus conforme à l'idée systématique que veulent figurer MM. Laurent et Gerhardt, mais il est facile de voir que leurs nombres d'analyse donnent jusqu'à 1,5 pour 100 de carbone en moins et 3 millièmes de soufre en plus.

Sulfonarcotide.—Lorsqu'on chauffe de la narcotine humectée d'eau avec un léger excès d'acide sulfurique étendu, on obtient une dissolution qui devient d'un vert foncé; par une chaleur prolongée elle finit par s'épaissir. Aucun gaz ne se dégage dans cette réaction; on étend d'eau et l'on fait bouillir; presque tout se dissout. Par le refroidissement le liquide dépose une poudre amorphe d'un vert foncé : on la jette sur un filtre, on la lave à l'eau froide où elle paraît insoluble : elle se dissout aussi dans l'alcool, mais celui-ci ne la dépose pas davantage à l'état cristallisé.

La sulfonarcotide se décompose par la chaleur en produits infects; l'ammoniaque ne l'attaque pas; la potasse la dissout avec une couleur brune, les acides l'en séparent de nouveau à l'état vert.

La narcotine qui contient $C^{46}H^{25}AzO^{14}$ élimine 1 équivalent d'eau en se combinant à l'acide sulfurique :

$$C^{46}H^{25}AzO^{14} + SO^{3} = \underbrace{C^{46}H^{24}AzO^{14}, SO^{2}}_{\text{Sulfonarcotide.}} + HO.$$

L'analyse donne encore ici 1,1 pour 100 de carbone en moins.

284. — Mémoire sur les combinaisons du platine avec la nicotine; par M. Raewsky (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 609).

Il résulte des expériences consignées dans ce mémoire : 1° Que la nicotine, en réagissant sur le protochlorure de platine, donne naissance à deux composés nouveaux dont l'un est représenté par la formule :

$$ClPt,C^{10}AzH^{7}, 2ClK, \text{ sel orangé ;}$$

l'autre par la formule

$$ClPt,C^{10}AzH^{7}, ClK, \text{ sel rouge des eaux mères;}$$

2° Que le sel orangé, suivant la nature du dissolvant employé, présente de nombreux cas d'isomérie : quant au sel rouge, on ne connaît qu'un seul composé qui lui soit isomère;

3° Qu'on ne trouve pas, dans cette série, des analogues aux sels de MM. Reiset et Magnus, et que, sous ce rapport, la nicotine ne peut pas être comparée à l'ammoniaque;

4° Enfin que le sel rouge a son analogue dans la série des sels anilico-platiniques : c'est le sel grenat, dans lequel l'aniline est remplacée par la nicotine. En effet on a

$ClPt,C^{10}H^{7}Az$, ClK, sel rouge nicotique;
$ClPt,C^{12}H^{7}Az$, ClK, sel grenat anilique.

285. — Action de l'acide nitrique sur la brucine; par M. A. Laurent (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXII, p. 463).

L'auteur rappelle ici la production de l'éther nitreux dans l'action de l'acide nitrique sur la brucine. Son analyse, que nous avons déjà mentionnée (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 543), a donné des nombres très-éloignés de ceux qu'aurait dû fournir l'éther nitreux, mais laissant à d'autres chimistes le soin d'établir cette identité, M. Laurent trouve plus commode d'étudier le composé solide qui prend naissance dans cette action de l'acide nitrique sur la brucine. Il appelle cette matière *cacothéline* et en donne une analyse qui diffère beaucoup de celle qui a été primitivement fournie par M. Gerhardt.

Ainsi ce dernier représentait la cacothéline par

$$C^{42}H^{23}Az^{3}O^{16}.$$

M. Laurent lui assigne pour formule

$$C^{42}H^{22}AzO^{20}.$$

Après avoir assuré que la couleur jaune orangé de cette substance et sa décomposition par la chaleur y indiquaient la présence de l'acide hyponitrique, il ajoute : « Traitée par l'ammoniaque, elle s'y dissout immédiatement en donnant une liqueur jaune qui, par l'ébullition, passe au vert, puis au brun. Sur deux essais, il s'est déposé une fois une matière jaune qui est une nouvelle base insoluble dans l'eau et l'alcool, et renferme encore de l'acide hypoazotique.

« Elle se dissout immédiatement dans l'acide chlorhydrique, et cette dissolution forme un précipité jaune et gélatineux; avec l'ammoniaque et avec le bichlorure de platine, un précipité rouge orangé dont la couleur se rehausse considérablement par la dessiccation. Lorsqu'il est tout à fait sec, la couleur est tellement foncée, qu'il paraît noir, tout en ayant un reflet vert doré; si on l'humecte avec une goutte d'alcool, il redevient rouge orangé.

« Si on le dessèche très-fortement dans une capsule de porcelaine, il prend une riche teinte rose mêlée de bleu; une goutte d'eau lui rend sa couleur orangée. Ce sel platinique se dissout dans l'acide sulfurique chaud, qu'il colore en beau rose. Cette couleur passe au bleu lilas par une plus haute température.

« Calciné, il se décompose en lançant des étincelles, et il laisse environ 23 pour 100 de platine. »

286. — Analyse de l'hyposulfite de quinine; par M. Wetherill (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXVI, p. 150).

M. Wetherill a analysé l'hyposulfite de quinine dans le but de contrôler la formule $C^{20}H^{12}AzO^{2}$ que M. Liebig et M. Regnault attribuent à la quinine; M. Laurent représente cette base par

$$C^{19}H^{11}AzO^{2}.$$

L'analyse de ce sel conduit M. Wetherill à la formule :

$$S^{2}O^{2} + C^{38}H^{24}Az^{2}O^{4} + HO.$$

D'après cela, la quinine renferme le nombre d'équivalents de carbone que suppose la formule de M. Laurent; mais l'hydrogène de cette base s'accorde avec la formule de MM. Liebig et Regnault.

L'hyposulfite de quinine se prépare, d'après M. Winckler, par double décomposition, au moyen du chlorhydrate de quinine et de l'hyposulfite de soude; il se forme un précipité floconneux peu soluble dans l'eau. Traité par l'alcool chaud, ce précipité se dissout; par le refroidissement, il se sépare en belles aiguilles qui perdent leur eau à 100°, en se transformant en une poudre très-électrique.

287. — Sur un nouvel alcaloïde (pseudo-quinine); par M. Mencarduque (*Journal de Pharmacie et de Chimie,* 3e série, t. XIV, p. 343).

Cet alcaloïde a été retiré d'un extrait de quinquina d'origine in-

certaine ; il se distingue par son aptitude à saturer les acides, à tel point qu'il déplace l'ammoniaque de ses combinaisons, comme le ferait la chaux et la baryte. Il est aussi à peine soluble dans l'éther même bouillant.

Pour le préparer, M. Mengarduque a fait bouillir l'extrait avec son poids de chlorhydrate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus de gaz ammoniac. Par le refroidissement, il s'est déposé une matière brune très-abondante, de consistance sirupeuse, surnagée par un liquide limpide d'une couleur légèrement ambrée ; cette liqueur, décantée et filtrée, a été ensuite précipitée par l'ammoniaque.

Le produit ainsi obtenu était jaunâtre et floconneux, susceptible de se ramollir et de s'agglutiner par la chaleur ; séché et traité par l'éther froid, ce dernier en a dissous la plus grande partie, et a laissé, comme résidu, une matière blanche pulvérulente : c'était le nouvel alcaloïde à l'état de pureté.

Ce produit, ainsi épuré, présente les caractères suivants : soumis à l'action de la chaleur sur une lame de platine, il fond, puis brûle avec une flamme bleue, sans laisser de résidu. Il est insoluble dans l'eau et insipide, soluble dans l'alcool, beaucoup plus à chaud qu'à froid ; aussi sa dissolution alcoolique cristallise-t-elle avec facilité en prismes irréguliers : il est soluble dans les acides minéraux et organiques, même affaiblis. Il est insoluble dans l'éther.

L'ammoniaque, la potasse, la soude le précipitent de ses dissolutions salines, l'eau le chasse de sa dissolution alcoolique. Enfin, si on le dissout dans l'eau de chlore et qu'on ajoute ensuite quelques gouttes d'ammoniaque, la liqueur prend une couleur jaune rougeâtre ; on sait que dans les mêmes circonstances la quinine donne une dissolution verte.

Sa dissolution dans l'acide sulfurique peut être neutre au papier de tournesol, elle est peu amère ; par l'évaporation, elle donne de beaux cristaux qui sont des prismes aplatis terminés par un biseau.

La dissolution dans l'acide chlorhydrique a présenté tous les caractères d'un hydrochlorate, mais elle a refusé de cristalliser.

L'analyse élémentaire a donné :

	I.	II.
Carbone	76,5	76,7
Hydrogène	8,1	8,2
Azote	10,2	10,4
Oxygène	5,2	4,7

288. — Sur un nouvel alcaloïde du quinquina ; par M. Winckler (*Archiv der Pharmacie*, t. CIV, p. 337).

En examinant une écorce de quinquina encore inconnue et qui avait le plus d'analogie avec le *quinquina huamalie*, M. Winckler a obtenu, à côté de la quinine, une substance qui cristallise en tables rhomboïdales microscopiques, et qu'il considère pour une base nouvelle, la *chinidine*. Sa forme cristalline est à peu près le seul caractère par lequel ce prétendu alcaloïde nouveau se distingue de la quinine, aussi est-on plutôt disposé à croire à un état d'hydratation différent qu'à une base différente.

D'ailleurs, M. Winckler ne donne pas d'analyse.

289. — Note sur le furfurol ; par M. A. Cahours (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 277).

Le furfurol a été signalé par M. Doebereiner, dans la préparation de l'acide formique, au moyen de l'amidon, de l'acide sulfurique étendu, et du peroxyde de manganèse. Plus tard, M. Stenhouse, et après lui M. Fownes, ont reconnu que le furfurol est plus abondant, si l'on remplace l'amidon par la farine d'avoine ou par le son. C'est cette dernière substance qui a été préférée par M. Fownes et par M. Cahours. En effet, le son fournit jusqu'à 2,75 pour 100 de furfurol. M. Cahours conseille d'employer les proportions suivantes :

	kil.
Son	1,500
Acide sulfurique concentré du commerce	1,250
Eau	3,000

Il introduit le tout dans un alambic contenant de 72 à 75 litres, et distille jusqu'à ce qu'il se manifeste une forte odeur d'acide sulfureux.

Le liquide brut est mis en digestion sur du chlorure de calcium, à plusieurs reprises, et rectifié avec précaution; l'eau qui accompagne le furfurol, après ces divers traitements, en est saturée, et l'on en précipite facilement de la furfuramide par une addition d'ammoniaque.

M. Cahours a inutilement essayé de produire le furfurol, soit avec le gruau, soit avec l'amidon ou le gluten isolés. Il en conclut

que le furfurol dérive de quelque autre principe contenu dans le son, sans doute des principes solubles dans l'éther, et plus ou moins analogues à la matière propre. Le son cède jusqu'à 3 pour 100 de principes solubles dans l'éther.

Une détermination exacte de la densité de vapeur du furfurol lui a fourni les nombres 3,342 et 3,346; le calcul donne 3,349, en supposant la formule $C^{10}H^4O^4$.

L'ammoniaque est le seul réactif qui produise des résultats nets, et M. Cahours a confirmé l'exactitude parfaite du travail de M. Fownes, (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 587) en formant d'abord la furfuramide, puis la furfurine, par l'action de la potasse sur la furfuramide.

Le chlore et le brome ne donnent que des produits résinoïdes avec le furfurol; l'acide sulfurique, mélangé au peroxyde de manganèse ou à l'acide chronique, le convertit en une matière brune, et l'acide nitrique aboutit à l'acide oxalique.

Mais la furfuramide, dissoute dans l'alcool, est changée par l'hydrogène sulfuré en une matière blanche, qui est cristalline, si la liqueur est étendue, résinoïde, au contraire, si la liqueur est concentrée, et qui, dans l'un et l'autre cas, renferme : $C^{10}H^4S^2O^2$. 2 équivalents d'oxygène du furfurol sont remplacés par 2 équivalents de soufre : c'est du thiofurfurol.

L'acide sélénhydrique agit de même, et le produit résinoïde qui se dépose a pour formule : $C^{10}H^4Se^2O^2$; c'est le séléniofurfurol.

Soumis à la distillation, le thiofurfurol se décompose en une belle matière cristalline qui ne contient plus de soufre; elle cristallise dans l'alcool en aiguilles brillantes, dures, friables; elle est aussi soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau froide, et peu soluble dans l'eau bouillante; elle renferme $C^{18}H^8O^4$; elle se produit par le dédoublement du thiofurfurol avec du sulfure de carbone :

$$2(C^{10}H^4S^2O^2) = C^2S^4 + C^{18}H^8O^4.$$

Peut-être obtiendrait-on un dédoublement analogue du furfurol en C^2S^4 et en $C^{18}H^8O^4$, sous l'influence réunie de la chaleur et des corps catalytiques.

290. — Recherches sur les anilides; par MM. LAURENT et GERHARDT (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIV, p. 163).

L'ammoniaque AzH^3 s'associe à 1 équivalent d'eau, et se combine alors aux acides anhydres pour constituer des sels; ou bien encore, elle s'unit à ces mêmes acides, sans l'intervention de l'eau, et sans qu'aucun des éléments qui entrent en réaction soit éliminé; ou bien, elle réagit par son hydrogène sur l'élément antagoniste, oxygène, chlore, brome, etc., et laisse échapper ainsi 1, 2 ou 3 équivalents d'hydrogène, à l'état d'eau ou d'acide hydrochlorique, etc.

Dans chacune de ces conditions, il se fait différents composés, faciles à classer aujourd'hui, dès qu'on en possède une bonne analyse et une définition exacte.

Il y a longtemps que les chimistes, qui ont réfléchi à ce mode de combinaison, admettent que les substances qui se rapprochent de l'ammoniaque, l'urée, l'aniline, et même tous les alcalis végétaux, doivent posséder un mode d'affinité semblable. Déjà de nombreuses analogies existent : MM. Laurent et Gerhardt viennent d'en étendre le cercle, en examinant quelques composés aniliques.

Acide oxanilique $C^2O^2,C^{12}H^6Az,C^2O^3,HO$. — C'est le congénère de l'acide oxamique; il faut le considérer comme de l'acide oxalique monohydraté combiné à de l'oxanilide; c'est ainsi que nous le formulons.

L'oxanilide elle-même dérive, comme on sait, de 1 équivalent d'acide oxalique C^2O^3,HO, et de 1 équivalent d'aniline $C^{12}H^7Az$, qui éliminent en s'unissant 2 équivalents d'eau.

Nous insistons sur ce mode de réaction, parce que tous les composés qui vont suivre constituent des anilides et des acides aniliques, fournis exactement suivant le même mode de réactions mécaniques.

Lorsqu'on prépare l'oxanilate en faisant fondre l'aniline avec un grand excès d'acide oxalique et en chauffant fortement pendant 8 ou 10 minutes, si l'on fait bouillir le tout avec de l'eau et que l'on filtre il se dépose des cristaux colorés d'oxanilate d'aniline, tandis que l'oxanilide reste sur le filtre.

Ces cristaux colorés, introduits dans de l'eau de baryte, que l'on porte à l'ébullition, donnent de l'oxanilate de baryte : on décompose ce dernier sel par son équivalent d'acide sulfurique, qu'il faut

avoir soin de ne pas dépasser, et l'acide oxanilique se sépare de la liqueur filtrée et concentrée en belles lames cristallines.

On peut encore dissoudre les premiers cristaux dans de l'ammoniaque, et verser dans la solution du chlorure de baryum; l'oxanilate de baryte se précipite et se décompose comme précédemment.

L'acide oxanilique est peu soluble dans l'eau froide, et fort soluble dans l'eau bouillante : il se dissout aussi très-bien dans l'alcool.

Une solution concentrée de potasse le décompose peu à peu par l'ébullition et dégage de l'aniline; les acides hydrochlorique et sulfurique le décomposent aussi par l'ébullition.

Par la chaleur, il se décompose nettement en eau, acide carbonique, oxyde de carbone et oxanilide.

Il se représente exactement par :

$$C^2O^2, C^{12}H^6Az, C^2O^3, HO.$$

Dans les oxanilates, 1 équivalent d'eau de l'acide est remplacé par 1 équivalent de base.

Ainsi, dans l'*oxanilate d'ammoniaque*, on trouve la composition suivante :

$$C^2O^2, C^{12}H^6Az, C^2O^3 + AzH^3, HO.$$

C'est un sel peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau bouillante; peu soluble aussi dans l'alcool froid, mais très-soluble dans l'alcool bouillant.

En précipitant le sel précédent par l'acide hydrochlorique, on obtient un bisel qui contient :

$$2(C^2O^2, C^{12}H^6Az, C^2O^3, HO), AzH^3.$$

L'*oxanilate d'aniline* est un sel acide; il forme des aiguilles tordues, enchevêtrées, comme filamenteuses, sans éclat, peu solubles dans l'eau froide, fort solubles dans l'eau chaude.

La formule est :

$$2(C^2O^2, C^{12}H^6Az, C^2O^3, HO), C^{12}H^7Az.$$

On ne peut pas séparer de ce sel de l'acide oxanilique par une addition d'acide hydrochlorique : on obtient toujours du bioxalate d'aniline.

L'*oxanilate d'argent*, $C^2O^2, C^{12}H^6Az, C^2O^3, AgO$, se précipite quand

on verse de l'oxanilate d'ammoniaque dans du nitrate d'argent ; il est blanc, cristallin, presque insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans une grande quantité d'eau bouillante.

L'*oxanilate de chaux*, $C^2O^2,C^{12}H^6Az,C^2O^3,CaO$, se précipite en blanc lorsqu'on verse de l'oxanilate d'ammoniaque, dans du chlorure de calcium et que les liqueurs sont assez concentrées. Il se dissout dans l'eau bouillante et s'en sépare ensuite en houppes ou en aiguilles, réunies ordinairement par groupes sphériques et radiés.

L'*oxanilate de baryte*, $C^2O^2,C^{12}H^6Az,C^2O^3,BaO$ obtenu aussi par double décomposition, ne se dissout que dans une grande quantité d'eau bouillante, d'où il cristallise en paillettes microscopiques de forme rhombique.

MM. Laurent et Gerhardt font remarquer ici que l'acide oxalurique, l'un des produits d'oxydation de l'acide urique, peut être représenté comme de l'acide oxalique et de l'urée, combinés avec élimination d'eau :

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{2(C^2O^3, HO)} + \underset{\text{Urée.}}{C^2H^4Az^2O^2} = \underset{\text{Acide oxalurique.}}{C^2O^2, C^2H^3Az^2O^2, C^2O^3, HO} + 2HO.$$

Ils ajoutent que l'acide parabanique qui renferme 2 équivalents d'eau de moins que l'acide oxalurique, en figure l'amide; que l'acide parabanique, ainsi que tous les composés imidés, se convertit facilement en acide oxalurique qui est le composé amidé correspondant, et qu'en outre il ne s'unit qu'à l'oxyde d'argent, ce qui est encore le propre des imides.

Ce rapprochement intéressant fait suite à celui que nous avons présenté les premiers au sujet de l'urée, lorsque nous avons considéré l'acide allophanique de MM. Wœhler et Liebig, comme un acide dérivé de l'acide carbonique et de l'urée, et correspondant à l'acide carbamique (voy. *Annuaire de Chimie*, 1847, p. 383).

MM. Laurent et Gerhardt ont encore fortifié cette analogie en formant de l'oxaluranilide avec de l'acide parabanique et de l'aniline.

Aniline et acide succinique. Ces deux substances se combinent très-bien par l'intermédiaire de l'eau, et donnent un succinate d'aniline qui cristallise en belles aiguilles formées par des prismes obliques à base rectangulaire : ce sel se dissout dans l'eau et dans l'alcool.

Si l'on supprime l'eau et que l'on fasse chauffer dans un ballon de l'acide succinique en poudre, avec un excès d'aniline sèche, le mélange fond peu à peu, et, en maintenant la fusion, l'excès d'aniline s'échappe avec de l'eau. Après avoir ainsi chauffé pendant 8 ou 10 minutes, on a un liquide qui cristallise entièrement par le refroidissement en grandes aiguilles groupées en sphères. On traite ce produit par une grande quantité d'eau bouillante, qui en dissout la majeure partie et dépose par le refroidissement des lamelles incolores de *succinanile;* l'eau laisse à l'état insoluble une certaine quantité de matière grisâtre qu'on fait cristalliser dans de l'alcool : elle est formée par la *succinanilide.*

Succinanile. On le purifie en le redissolvant dans l'alcool, d'où il cristallise en aiguilles longues et enchevêtrées.

Le succinanile dérive de l'acide succinique anhydre $C^8H^4O^6$, qui a réagi sur 1 équivalent d'aniline en éliminant 2 équivalents d'eau.

$$\underset{\text{Acide succinique anhydre.}}{C^8H^4O^6} + C^{12}H^7Az = \underset{\text{Succinanile.}}{C^8H^4O^4, C^{12}H^5Az} + 2HO.$$

Le succinanile fond à 155° et se prend, à froid, en une masse radiée; il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et l'éther. Il se dissout aisément dans les acides nitrique et hydrochlorique; il n'est décomposé que par la potasse solide en fusion, qui en dégage de l'aniline.

L'ammoniaque bouillante, additionnée d'un peu d'alcool, le convertit en acide succinanilique par l'adjonction de 2 équivalents d'eau.

L'équivalent de l'acide succinique s'est doublé dans le succinanile; pour mettre l'acide succinanilique et la succinanilide en correspondance exacte avec l'acide oxanilique et l'oxanilide, il faut représenter l'acide succinique par :

$$C^4H^3O^4 = C^4H^2O^3, HO.$$

On a alors les composés suivants :

Succinanilide.....	$C^4H^3O^2, C^{12}H^5Az.$
Acide succinanilique.....	$C^4H^3O^2, C^{12}H^5Az + C^4H^2O^3, HO.$
Succinanilate d'argent.....	$C^4H^3O^2, C^{12}H^5Az + C^4H^2O^3, AgO.$

L'acide succinanilique est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther : fusible à 157°, décomposable par la chaleur en succinanile et en eau.

La *succinanilide* n'est autre que le corps insoluble dans l'eau bouillante, formé au contact de l'acide succinique et de l'aniline sèche, maintenue en fusion. Elle est soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle se sépare en aiguilles capillaires ; elle fond à 220° ; elle représente de l'acide succinique et de l'anilide moins 2 équivalents d'eau :

$$C^4H^3O^4 + C^{12}H^7Az = C^4H^3O^2, C^{12}H^5Az + 2HO.$$

En continuant le même mode de réaction, MM. Laurent et Gerhardt ont obtenu des composés analogues avec les acides subérique, phtaliques et camphorique, chauffés quelque temps au contact de l'aniline sèche. C'est ainsi qu'ils décrivent :

1° La *subéranilide*, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, fusible à 183°, très-soluble à chaud dans l'éther et l'alcool : altérable par la distillation.

Acide subérique.	Aniline.	Subéranilide.

$$C^8H^7O^4 + C^{12}H^7Az = C^8H^7O^2, C^{12}H^5Az + 2HO.$$

2° L'*acide subéranilique*, insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude ; soluble dans l'éther ; soluble dans l'ammoniaque, d'où l'acide hydrochlorique le précipite : altérable par la distillation.

Ils le préparent avec 1 équivalent d'acide subérique et 1 équivalent de subéranilide :

$$C^8H^7O^2, C^{12}H^5Az + C^8H^6O^3, HO.$$

La subéranilate d'argent contient :

$$C^8H^7O^2, C^{12}H^5Az + C^8H^6O^3, AgO.$$

3° *Le phtalanile*, dérivé de l'acide phtalique anhydre, $C^{16}H^4O^6$, et de l'aniline.

$$C^{16}H^4O^6 + C^{12}H^7Az = C^{16}H^4O^4, C^{12}H^5Az + 2HO.$$

Acide phtalique anhydre.	Aniline.	Phtalanile.

4° En incorporant au phtalanile 2 équivalents d'eau, l'acide phtalanilique :

$$C^8H^3O^2, C^{12}H^5Az + C^8H^2O^3, HO.$$

5 *Le camphoranile,* dérivé de l'acide camphorique anhydre $C^{20}H^{14}O^6$ et de l'aniline.

$$\underset{\text{Acide camphorique anhydre.}}{C^{20}H^{14}O^6} + C^{12}H^7Az = \underset{\text{Camphoranile.}}{C^{20}H^{14}O^4, C^{12}H^5Az} + 2HO.$$

6° En incorporant au camphoranile 2 équivalents d'eau, l'acide camphoranilique :

$$C^{10}H^8O^2, C^{12}H^5Az + C^{10}H^7O^3, HO.$$

Les auteurs font encore remarquer que l'acide anthranilique peut se considérer comme du carbanilate, dérivé de la même façon que les acides précédents de l'aniline et de l'acide carbonique.

$$2CO^2 + C^{12}H^7Az = \underset{\text{Acide anthranilique.}}{C^{14}H^7AzO^4}.$$

Ils signalent enfin la production de la sulfocarbanilide dans la distillation d'un mélange d'aniline, de sulfocyanure de potassium et d'acide sulfurique, ainsi que dans la réaction directe de l'aniline sur le sulfure de carbone.

$$CS^2 + C^{12}H^7Az = C^{13}H^6AzS + HS.$$

291.—Recherches sur les sels anilico-platiniques; par M. Raewski (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 424).

Les résultats consignés dans ce mémoire peuvent se résumer ainsi :

1° L'aniline, dont l'analogie avec l'ammoniaque a déjà été établie, peut donner naissance à des composés platiniques nouveaux, et analogues aux sels préparés avec l'ammoniaque par MM. Magnus et Reiset.

2° L'un de ces sels, d'une couleur violette, présente la compo-

sition du sel vert de Magnus, sauf les éléments de l'ammoniaque qui sont remplacés dans le composé violet, par l'aniline ; on a ainsi :

Sel vert de Magnus..... $PtCl,AzH^3$.
Sel violet anilique..... $PtCl(C^{12}H^7Az)$.

Il existe plusieurs isomères de ces sels, ainsi que cela a lieu pour le sel vert.

3° Le sel rose correspond, par sa composition, au sel de M. Reiset, protochlorure de platine biammoniacal ; on a, en effet :

Sel rose anilique..... $PtCl(C^{12}H^7Az)^2$,
Sel de Reiset..... $PtCl(AzH^3)^2$.

4° Enfin, le composé cristallin, d'une couleur grenat, dont la formule est représentée par

$$PtCl(C^{12}H^7Az)HCl,$$

constitue le chlorhydrate du sel violet ; ce sel ne trouve pas son analogue parmi les combinaisons ammoniacales, et, sous le rapport de la couleur ainsi que de la forme cristalline, il présente des cas d'isomérie assez nombreux.

292. — Sur la créatine et la créatinine ; par M. Heintz (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIV, p. 125). — **Présence de la créatine dans les muscles de l'homme ;** par M. Schlossberger. — **Sur l'acide inosique de la chair musculaire ;** par M. Gregory (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 81 et 83).

Il résulte du long mémoire de M. Heintz que non-seulement la créatine peut se transformer en créatinine ainsi que M. Liebig l'a prouvé (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 402) mais que la créatinine peut de nouveau redevenir de la créatine en fixant de l'eau ; on sait en effet que ces deux substances ne diffèrent, pour la composition, que par de l'hydrogène et de l'oxygène.

$$\underbrace{C^8Az^3H^{11}O^6}_{\text{Créatine.}} = \underbrace{C^8Az^3H^7O^2}_{\text{Créatinine.}} + 4HO.$$

Cette transformation se réalise, quoique incomplétement, quand on déplace la créatinine de la dissolution aqueuse dans laquelle elle

est contenue à l'état de chlorure double de zinc et de créatinine, et il paraît qu'il se forme d'autant plus de créatine que la dissolution aqueuse du sel double est plus étendue.

M. Heintz s'est d'ailleurs assuré que, dans le principe, le précipité de chlorure double ne renferme pas de créatine.

Il se forme encore un peu de créatine quand on décompose la combinaison de la créatinine par les acides sulfurique ou chlorhydrique.

D'après ce chimiste, la meilleure méthode pour préparer la créatine au moyen de l'urine serait la suivante : On dissout la combinaison double de chlorure de zinc et de créatinine, on la décompose par l'ammoniaque et le sulfure ammonique; on sépare la créatine par l'évaporation et par des additions d'alcool et on traite les eaux mères comme précédemment; on continue ainsi tant que les eaux mères fournissent de la créatine.

M. Heintz ne pense pas que la créatine doive être considérée comme préexistant dans l'urine normale, et si on la rencontre dans cette secrétion, c'est qu'elle s'est formée aux dépens de la créatinine.

La métamorphose de la créatinine en créatine prouve clairement, qu'on fonderait à tort, un procédé de dosage de la créatinine sur l'insolubilité du chlorure double que cette substance forme avec le chlorure de zinc.

La créatine n'a pas encore été rencontrée dans la chair musculaire de l'homme; sa présence dans l'urine humaine ou, du moins, en raisonnant d'après les données de M. Heintz, la présence de la créatinine dans l'urine humaine et la facilité avec laquelle cet alcaloïde se transforme en créatine, ont dû faire penser que cette dernière se trouverait également dans les muscles de l'homme, surtout puisqu'elle a été rencontrée dans la chair de beaucoup d'animaux. Cette opinion a été pleinement justifiée par les recherches de M. Schlossberger qui a opéré sur trois kilogrammes de chair provenant d'un suicidé; il en a retiré deux grammes de créatine; cette quantité est à peu près celle que M. Liebig a obtenue avec la chair de bœuf et de cheval.

Cependant M. Schlossberger n'a pas rencontré trace d'acide inosique; M. Gregory annonce à cette occasion que, de son côté, il n'a pas réussi à obtenir de l'inosate de baryte avec la viande de bœuf, tandis que la volaille lui a fourni cet acide en abondance.

293.—Présence de la berbéridine dans la racine de Columbo; par M. Boedecker (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 501).

Indépendamment de cristaux incolores de columbine, M. Bœdecker a observé, durant la préparation de la columbine, de belles aiguilles jaunes que l'analyse a fait reconnaître pour du chlorhydrate de berbéridine.

Voici comment il faut procéder pour extraire la berbéridine : on épuise la racine de columbo à chaud avec de l'alcool à 70 pour 100 et on abandonne la liqueur; au bout de trois jours il s'y est déposé une masse brunâtre cristalline de columbine impure; on évapore la liqueur restante jointe aux eaux de lavage de la columbine; on dessèche au bain-marie, on épuise le produit par de l'alcool à 80 pour 100 et on traite cette dissolution comme précédemment.

Le résidu ayant été traité par l'eau bouillante, on ajoute de l'acide chlorhydrique à la dissolution; il se produit un précipité qu'on sépare par filtration et qu'on exprime. Pour le purifier, on le dissout dans l'alcool à 80 pour 100 et on précipite la dissolution par l'éther. Le précipité est une poudre jaune cristalline d'une saveur amère. La dissolution aqueuse précipite par le bichlorure de platine, le bichlorure de mercure, l'acide tannique, le chlorate et le chromate de potasse. Avec la potasse elle ne dégage pas d'ammoniaque, mais quand on chauffe le sel sec avec de la chaux potassée, il se dégage beaucoup de ce gaz.

La racine de columbo renferme plus de berbéridine que de columbine; cette dernière est presque insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool froid; la berbéridine au contraire est très-soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, de sorte qu'une décoction de columbo ne renferme guère que de la berbéridine et de la fécule. Ce fait est très-important au point de vue thérapeutique.

Quant à la columbine, une moyenne de deux analyses a conduit à la formule : $C^{14}H^{8}O^{5}$.

294.—Sur l'agrostemmine; par M. Schulze (*Archiv der Pharmacie* t. CV, p. 298, et t. CVI, p. 163).

M. Schulze donne le nom d'*agrostemmine* à un principe toxique très-actif renfermé dans les semences de l'*agrostemma gitago*. Il extrait ce principe de la manière suivante :

On épuise les semences avec de l'alcool faible aiguisé d'acide acé-

tique, on évapore et on fait bouillir avec de la magnésie; on filtre ensuite, on sèche le résidu et on le traite par l'alcool, qui dissout l'agrostemmine pour l'abandonner en cristaux qu'on purifie par plusieurs cristallisations, ou mieux encore en traitant leur dissolution par l'acétate de plomb et décomposant le précipité par l'hydrogène sulfuré; la dissolution, filtrée, fournit des cristaux purs.

L'agrostemmine pure cristallise en lamelles qui fondent à une température peu élevée; elle est soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, et la dissolution, concentrée, brunit fortement le papier de curcuma. Elle se combine avec les acides et produit des sels cristallisables.

Avec le bichlorure de platine, elle forme un précipité brun cristallin. Avec le chlorure d'or, il se forme à la longue des cristaux grenus.

L'acide tannique produit avec elle un précipité gris, soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Le *sulfate d'agrostemmine* forme des cristaux très-nets; il est soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Le *phosphate* constitue un précipité.

L'*arsénite* est soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Bouillie avec la potasse, l'agrostemmine dégage de l'ammoniaque, et le liquide, neutralisé avec de l'acide chlorhydrique, laisse déposer des flocons blancs. L'acide sulfurique dissout l'agrostemmine et produit une coloration rouge qui passe ensuite au noir avec dépôt de charbon.

Traitée d'abord par l'acide nitrique, puis par l'acide sulfurique, elle dégage de l'acide nitreux; l'ammoniaque précipite la dissolution en flocons légers.

295. — Sur la composition de l'aposépédine ou leucine; par MM. Laurent et Gerhardt (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 321). — **Même sujet,** par M. Cahours (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 265).

L'identité de la leucine et de l'aposépédine a été reconnue tant par M. Cahours que par MM. Laurent et Gerhardt.

L'aposépédine a été trouvée, on le sait, par Proust et Braconnot parmi les produits de la putréfaction du fromage, et M. Mulder a

découvert la leucine parmi les produits que la chair musculaire, la laine et la caséine fournissent au contact de l'acide sulfurique.

La formule de la leucine doit aussi être corrigée et représentée par

$$C^{12}H^{13}AzO^{4}.$$

Le nitrate et l'hydrochlorate de leucine forment de beaux produits cristallisés ; le nitrate contient :

$$AzO^{5}, HO, C^{12}H^{13}AzO^{4}.$$

M. Cahours fait remarquer que la leucine ne diffère de la thialdine qu'en ce que l'oxygène y remplace le soufre : on a en effet

Leucine..... $C^{12}H^{13}AzO^{4}$.
Thialdine..... $C^{12}H^{13}AzS^{4}$.

En ajoutant successivement à un premier terme qui serait

$$C^{2}H^{3}AzO^{4}$$

des quantités progressivement croissantes d'hydrogène bicarboné $C^{2}H^{2}$—$C^{4}H^{4}$—$C^{6}H^{6}$, etc., on forme une série qui comprend le glycocolle, la sarcosine et la leucine ; on a

$$C^{2}H^{3}AzO^{4}.$$

Glycocolle..... $C^{2}H^{3}AzO^{4}, C^{2}H^{2}$.
Sarcosine..... $C^{2}H^{3}AzO^{4}(CH^{2})^{2}$.
Leucine..... $C^{2}H^{3}AzO^{4}(C^{2}H^{2})^{5}$.

Il est à remarquer que toutes ces substances dérivent également du noyau protéique.

296. — Sur la garance; par M. Schunck. — **Même sujet;** par M. Debus (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 174 et 351).

Les recherches dont nous avons à nous occuper ne sont pas encore terminées ; cependant elles sont déjà assez avancées pour nous donner l'espérance de pouvoir substituer bientôt quelque chose de positif et de scientifique aux matières que la chimie des couleurs désignait si vaguement du nom de *pourpre de garance*, *rouge de*

garance, jaune de garance, etc., etc., et qu'on n'a pu obtenir encore sous une forme définie et propre à l'analyse.

On sait ce qu'il a été fait d'efforts pour arriver à une connaissance positive des principes constituants de la garance, et les travaux qui ont été entrepris à ce sujet, dans ces derniers temps : on peut les poursuivre dans les annuaires qui précèdent.

M. Schunck décrit trois substances nouvelles; les unes préexistent, selon lui, dans la garance; toutes peuvent être obtenues à l'état cristallin.

Ces substances sont :

L'acide alizarique..... $C^{14}H^{5}O^{7}$.
Le rubiacin..... $C^{31}H^{9}O^{10}$.
L'acide rubiacique..... $C^{31}H^{8}O^{16}$.

M. Debus ajoute

L'acide oxylizarique..... $C^{15}H^{5}O^{5}$

et quelques oxylizarates; de plus, il étudie quelques sels dont l'acide serait l'alizarine de M. Schunck.

Voici maintenant la marche un peu compliquée que les auteurs ont suivie, chacun de son côté, pour arriver aux résultats que nous venons d'énoncer.

M. Schunck s'était proposé d'isoler tous les principes que la racine de garance peut renfermer ; il avait opéré sur des racines fraîchement récoltées. Après les avoir réduites en poudre grossière, il les fit bouillir pendant plusieurs heures dans de l'eau, puis il filtra bouillant. La liqueur brun foncé qui en résulte précipite en brun par les acides, tandis qu'elle-même ne conserve plus qu'une couleur jaune clair. Ce précipité brun, bien débarrassé de l'excès d'acide par des lavages à l'eau, renferme toute la matière colorante de la dissolution et plusieurs autres corps qui se composent de deux résines, d'un principe amer, d'acide pectique et d'une substance brune que l'auteur considère pour de la matière extractive oxydée. La matière colorante consiste en deux substances, *l'alizarine* et le *rubiacin*, qui est nouveau; le principe amer qui paraît également nouveau, a reçu de M. Schunck le nom de *rubian*.

En épuisant ce précipité brun foncé par l'eau bouillante, on lui enlève l'alizarine, le rubian, l'acide pectique et une petite quantité

de résine ; le résidu contient le rubiacin, la majeure partie des résines ainsi que la substance brun foncé. Quand on filtre la dissolution bouillante à travers une toile, l'alizarine, mêlée d'un peu de résine, se sépare en flocons d'un rouge sale.

Si au lieu de l'eau on fait usage de l'alcool pour épuiser le précipité brun foncé, il se dissout de l'alizarine, du rubiacin, du rubian et les deux résines. Avec l'acide nitrique faible et bouillant, ce même précipité produit une odeur piquante avec dégagement de vapeurs nitreuses, et le résidu est devenu jaune ou jaune orangé; par ce traitement, on détruit l'alizarine, le rubian et la substance extractive, tandis que le rubiacin et les deux résines demeurent intacts. Ce résidu n'a plus de pouvoir colorant, tandis qu'avant le traitement par l'acide nitrique, le précipité brun foncé colorait absolument comme la garance.

M. Schunck s'est assuré que le traitement par l'eau bouillante constitue le meilleur procédé pour séparer les matières colorantes de la garance, et il a dû renoncer à les extraire au moyen de liqueurs alcalines, parce que, indépendamment des substances colorantes, les alcalis entraînent encore plusieurs autres matières.

Pour séparer l'alizarine du rubiacin, M. Schunck s'est arrêté au procédé suivant. Après avoir lavé le précipité brun foncé, qu'on a obtenu en versant de l'acide sulfurique ou chlorhydrique dans la décoction bouillante de garance, on le fait bouillir dans de l'alcool et on filtre bouillant. Le liquide alcoolique qui s'écoule est brun foncé, le résidu est pourpre et floconneux; on continue à le traiter par l'alcool bouillant jusqu'à ce que ce liquide ne possède plus qu'une couleur légèrement jaune; par le refroidissement, il s'en sépare fréquemment une poudre brun foncé qui n'est autre chose que l'une des deux résines. En chauffant de nouveau à l'ébullition, et en ajoutant de l'hydrate d'alumine, on sépare l'alizarine, le rubian, le rubiacin et une partie des résines; cette alumine ainsi colorée, ayant été lavée convenablement avec de l'alcool, est introduite dans une dissolution concentrée et bouillante de carbonate de potasse. Par ce moyen, on déplace toutes les substances fixées sur l'alumine, à l'exception toutefois de l'alizarine, qui reste intacte; on réitère ce traitement jusqu'à ce que la dissolution n'ait plus qu'une couleur légèrement pourpre. La laque restante est colorée en rouge foncé; l'acide chlorhydrique bouillant la décompose en laissant pour résidu une poudre cristalline qui est de l'alizarine qu'on lave sur

un filtre pour la dissoudre ensuite dans l'alcool qui l'abandonne o u-vent, au bout de vingt-quatre heures, en cristaux rouges brillants.

Cependant il se dépose parfois une poudre brune qui n'est autre chose que l'une des deux résines et qu'on éloigne facilement par décantation au moyen de l'alcool.

La dissolution potassique qui renferme le rubiacin et les autres substances possède une couleur rouge foncé. Avec l'acide chlorhydrique, on précipite toutes ces matières, qu'on lave avec de l'eau froide. Dès que l'acide chlorhydrique est éliminé, le rubian commence à se dissoudre, on évapore cette dissolution, qui est jaune, et on obtient ainsi un extrait brunâtre de rubian.

Ce qui n'a pas été dissous est réuni au liquide alcoolique, duquel l'alizarine et les autres substances ont été séparées par l'hydrate d'alumine. On a donc à la fois réunies le rubiacin et les résines. Quoique susceptible de cristalliser, le rubiacin ne saurait être obtenu sous forme définie par la concentration des liqueurs. M. Schunck propose donc de traiter ce mélange par une dissolution concentrée de chloride ou de nitrate ferrique, qui dissout le rubiacin tout en le transformant partiellement en acide *rubiacique*, qui reste dissous à l'état de rubiate de fer; il se dissout en même temps l'une des deux résines que l'auteur appelle résine α; la résine β forme avec l'oxyde de fer une combinaison insoluble.

Après avoir fait bouillir, pendant quelque temps, avec le sel de fer, la liqueur devient d'un brun foncé; l'acide chlorhydrique en sépare le rubiacin, l'acide rubiacique et la résine α; on lave ce précipité avec de l'eau; pendant le lavage, la couleur brunit; l'alcool bouillant en sépare le rubiacin et la résine et se colore en jaune foncé par le refroidissement; le premier se dépose en poudre cristalline jaune citron.

Après avoir lavé à l'alcool bouillant le résidu, qui se compose d'acide rubiacique, on le fait bouillir avec une dissolution de carbonate de potasse et on filtre pour séparer un peu d'oxyde de fer; en se refroidissant, la dissolution abandonne des cristaux de rubiate de potasse.

Comme il paraît difficile de séparer le rubiacin à l'état pur, M. Schunck conseille de convertir le reste de la substance en acide rubiacique par le moyen que nous avons indiqué, quitte à transformer de nouveau cet acide en rubiacin par le procédé que nous décrirons plus loin.

Nous avons vu que l'alcool retient la résine α; en évaporant ce liquide, on obtient un résidu brun foncé formé de rubiacin et de résine α. Quand on l'introduit dans de l'eau bouillante, il se prend en gouttes brun foncé de résine qui se réunissent et tombent au fond, tandis que le rubiacin reste à l'état de poudre légère en suspension dans l'eau; on décante, et après avoir répété cette opération tant qu'il y avait encore du rubiacin en présence, on obtient la résine à l'état de masse brunâtre friable.

Quant à la résine β, nous savons qu'elle reste en combinaison avec l'oxyde ferrique. En faisant bouillir ce composé insoluble avec de l'acide chlorhydrique, l'oxyde de fer se dissout; la résine reste pour résidu, et elle peut être purifiée au moyen de lavages convenables. Elle se dissout dans l'alcool avec une couleur brun jaunâtre, et, par le refroidissement, elle se dépose à l'état de poudre brune.

Il nous reste à parler du précipité rouge que les acides ont formé avec la décoction de garance et auquel l'alcool a enlevé tous ses principes solubles. On l'épuise d'abord par l'eau, qui en sépare tout l'acide pectique. La partie insoluble se dissout dans la potasse en laissant un résidu d'oxyde de fer et de sulfate de chaux. La dissolution potassique est brune, les acides la précipitent en flocons bruns que l'acide nitrique faible jaunit facilement. Cette substance est insoluble dans toute espèce de liquide, excepté les dissolutions alcalines. M. Schunck la considère comme un dérivé de la matière extractive de la garance; le fait est que ce dérivé renferme une très-grande quantité de substance minérale.

Il a été dit en commençant que la décoction aqueuse de la garance abandonne toute la matière colorante quand on y verse un acide. Cependant la liqueur surnageante retient de la matière organique, et quand, après l'avoir neutralisée, on la soumet à l'évaporation, elle abandonne constamment une poudre brune qui est sans doute un produit d'oxydation, et elle se réduit, peu à peu, en un liquide sirupeux qui se gonfle considérablement au feu, en dégageant des produits empyreumatiques et en laissant une grande quantité de cendres blanches. Ces cendres renferment notamment, de la potasse unie aux acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique; on y trouve encore du carbonate de chaux, de la magnésie, du phosphate de chaux et de magnésie, ainsi qu'un peu d'alumine.

La dissolution aqueuse du liquide sirupeux possède une réaction acide; l'acétate de plomb la précipite en brun; le liquide surna-

geant contient une substance que M. Schunck croit identique avec la xanthine de M. Kuhlmann (jaune de garance de M. Runge). Le *pourpre de garance* de M. Runge et son *jaune de garance* sont, au contraire, de l'alizarine mêlée avec des proportions variables des deux résines. L'acidité de la liqueur est due à de l'acide phosphorique.

On sait depuis longtemps que la garance qui a déjà servi à la teinture peut, par un traitement convenable par l'acide sulfurique ou chlorhydrique, être de nouveau utilisée à la teinture ; les résidus, ainsi traités, portent, dans le commerce, le nom de *garanceux*. C'est donc sur la garance ainsi épuisée que M. Schunck porte son investigation. Cette racine épuisée par l'eau, ne cède à la potasse bouillante que de l'acide pectique. Mais l'acide chlorhydrique en sépare de l'alizarine; le nitrate de sesquioxyde de fer en enlève du rubiacin.

Outre les substances que M. Schunck a extraites de la garance nous devons ajouter qu'il y signale encore la présence du sucre. 25 kilogrammes lui ont fourni, par la fermentation, 280 grammes d'alcool absolu.

Le travail de M. Debus est plus incomplet que celui de M. Schunck, et le procédé de séparation que le premier décrit est plus compliqué que celui que nous venons d'exposer. Voici en peu de mots en quoi il consiste.

Quand on fait bouillir la décoction aqueuse de garance avec de l'hydrate de plomb, une partie de ce dernier se dissout et une autre partie entre avec la matière organique en combinaison insoluble. La dissolution plombique devient jaune et ne précipite plus les sels des métaux pesants.

En versant de l'acide sulfurique faible, on précipite, à la fois, la matière colorante et l'oxyde de plomb; on lave la première avec beaucoup d'eau et on la fait bouillir avec de l'alcool; il ne reste ainsi qu'un peu de matière organique avec tout le sulfate de plomb.

Les substances contenues dans la dissolution alcoolique peuvent se diviser en un groupe précipitable par l'oxyde de zinc et un autre qui n'en est pas précipité. En traitant le précipité zincique par l'acide sulfurique, on déplace la matière colorante que l'on fait bouillir ensuite avec de l'alun; quand on jette la laque dans de l'acide chorhydrique faible, on déplace la matière colorante qu'on obtient cristallisée en aiguilles en la faisant dissoudre dans l'alcool

bouillant. Cette matière cristallisée possède les caractères d'un acide; M. Debus l'appelle *acide lizarique*, mais nous verrons tout à l'heure que ce n'est que de l'*alizarine*.

Les eaux mères aluneuses, dans lesquelles cet acide alizarique s'est déposé, sont brunes; elles renferment un autre acide, l'*acide oxylizarique*, que l'on déplace par l'acide sulfurique. Dissous, à chaud, dans 150 ou 200 fois son volume d'alcool, ce précipité finit par cristalliser en longues aiguilles rouges, qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

Ainsi purifié, l'acide oxylizarique se dissout facilement dans une dissolution bouillante d'alun, tandis que l'acide lizarique se dissout peu et se sépare par le refroidissement.

10 kilogrammes de garance ont fourni environ 4 à 5 grammes de ces deux acides.

Les détails que M. Schunck nous a donnés sur tous les principes de la garance, nous permettent de passer sur les précipités résineux plus ou moins solubles dans l'eau, l'alcool ou l'éther que M. Debus n'a pu obtenir purs.

Alizarine.

M. Schunck représente l'alizarine par la formule $C^{14}H^{5}O^{4}+3HO$; M. Debus formule l'acide lizarique par $C^{30}H^{10}O^{9}$. Si pourtant on compare les résultats analytiques obtenus par les deux chimistes avec la substance cristallisée et le sel de plomb, on trouve qu'ils ont dû évidemment analyser une seule et même matière. En effet :

	Alizarine.			Acide lizarique.	
Carbone.....	69,09	69,15	Carbone.....	68,95	68,98
Hydrogène....	3,88	4,11	Hydrogène....	3,79	3,80

	Alizarine et oxyde de plomb.		Lizarate de plomb.
Oxyde de plomb.....	49,12	Oxyde de plomb.....	47,62
Carbone.....	37,51	Carbone.....	38,18
Hydrogène.....	1,67	Hydrogène.....	1,97

D'ailleurs les propriétés que chacun de ces chimistes attribue à cette solution, confirment cette identité, et il est étonnant que M. Debus, qui connaissait le travail de M. Schunck, n'en ait pas été

frappé. Ainsi l'acide lizarique fond à chaud et se sublime en aiguilles comme l'alizarine. L'acide sulfurique concentré le dissout sans le décomposer ; les lizarates sont tous insolubles dans l'eau, à l'exception de ceux à base de potasse, de soude et d'ammoniaque. Le bichromate de potasse et l'acide sulfurique les décomposent.

A ces propriété constatées par les deux auteurs, nous ajouterons quelques observations dues à M. Schunck. Quand on fait passer un courant de chlore dans de l'eau contenant de l'alizarine en suspension, elle devient jaune ; dès lors elle se dissout dans les alcalis sans se colorer beaucoup, et quand on la chauffe elle produit un sublimé incolore. L'acide nitrique faible la décompose à l'ébullition ; la dissolution renferme un acide nouveau que M. Schunck appelle *acide alizarique*, qui se forme également quand on fait bouillir l'alizarine avec du nitrate ou du chlorhydrate de sesquioxyde de fer.

La combinaison d'alizarine et d'oxyde de plomb a été préparée au moyen d'une dissolution alcoolique d'alizarine et de l'acétate de plomb.

Les combinaisons de chaux et de baryte l'ont été par double décomposition au moyen d'un chlorure et d'une dissolution d'alizarine dans l'ammoniaque. La combinaison calcique a donné 18,30 et 18,50 pour 100 de chaux ; celle de baryte a donné 38,03 pour 100 de baryte.

Ces combinaisons supportent toutes une température de 100° sans perdre de l'eau.

Acide alizarique.

Pour préparer cet acide il est inutile d'employer de l'alizarine pure ; voici le procédé le plus simple : on chauffe de la garancine avec de l'acide nitrique de 1,20 de densité, et quand il ne se dégage plus de vapeurs rouges on filtre et on fait cristalliser ; il se dépose un mélange d'acide oxalique et d'acide alizarique ; on lave d'abord avec de l'eau froide, on dissout ensuite dans l'eau bouillante et on neutralise par la chaux. On filtre, on ajoute de l'acide chlorhydrique à la liqueur filtrée et on fait cristalliser. On obtient d'abord une masse jaune qu'on lave avec de l'eau froide, puis on la redissout dans l'eau bouillante ; on décolore par le charbon animal et on fait évaporer ; il se dépose de gros cristaux qui doivent

être incolores; s'ils ne le sont pas, il suffit de faire arriver du chlore dans leur dissolution bouillante.

La dissolution de cet acide rougit le tournesol. Chauffé dans un tube, cet acide fond, se volatilise sans résidu, se condense en gouttes huileuses qui ne tardent pas à se prendre en aiguilles qui sont de l'acide alizarique, moins une certaine quantité d'eau et qui constituent, pour M. Schunck, un nouvel acide qu'il appelle *acide pyroalizarique*.

Le chlore ne décompose pas l'acide alizarique. Chauffé avec de l'acide sulfurique, cet acide se dissout et laisse dégager des vapeurs qui se condensent en aiguilles d'acide pyroalizarique.

Les chlorures de calcium et de baryum ne précipitent pas la dissolution ammoniacale de cet acide. La dissolution aqueuse de l'acide alizarique précipite le chloride fer en jaune et l'acétate de plomb en blanc. Le nitrate d'argent ne la précipite que quand on ajoute de l'ammoniaque; il en est de même de l'acétate de cuivre.

Distillé avec de la chaux vive, l'acide alizarique laisse dégager une huile à odeur de benzine qui se solidifie au bout de quelque temps.

Les alizarates sont presque tous solubles dans l'eau et peuvent, par conséquent, être préparés directement. Le sel de potasse est déliquescent. Celui de chaux cristallise en prismes brillants. L'alizarate de baryte constitue des aiguilles brillantes qui renferment 51,18 pour 100 de baryte. Le sel d'argent, qui est peu soluble dans l'eau froide, se dissout dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement. Il existe un sel acide d'ammoniaque qui cristallise en tables larges.

Des analyses de cet acide et de celle de l'alizarate de plomb, M. Schunck déduit la formule $C^{14}H^{5}O^{7}$, qu'il fait dériver de l'alizarine de la manière suivante :

$$C^{14}H^{5}O^{4} + 3O = C^{14}H^{5}O^{7}.$$

L'auteur considère cet acide comme bibasique. Il représente le sel de plomb par

$$C^{14}H^{4}O^{6},2PbO.$$

L'*acide pyroalizarique* $C^{28}H^{7}O^{11}$ possède les mêmes réactions que le précédent, et il est très-probable qu'au contact de l'eau il se

transforme en acide alizarique. Du moins il se dissout dans l'eau bouillante, et par le refroidissement il se sépare sous forme de prismes qui ressemblent à ceux de l'acide alizarique.

L'équation suivante rend compte de sa formation :

$$2(C^{14}H^{5}O^{7}) - 3HO = C^{28}H^{7}O^{11}.$$

Rubiacin.

N'ayant pu obtenir directement cette substance à l'état pur, M. Schunck propose, ainsi que nous l'avons dit, de la préparer avec l'acide rubiacique. Il est probable que les recherches de M. Debus nous fourniront ce moyen, si toutefois son acide oxylizarique est identique avec le rubiacin, ainsi qu'on peut le croire en comparant la composition de ces deux substances et quelques-unes de leurs propriétés.

Pour les deux chimistes, cette substance est peu soluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'alcool ; avec les bases alcalines elle forme des combinaisons solubles; les autres sels sont insolubles ; elle ne se décompose pas dans l'acide sulfurique, même bouillant, et quand on étend d'eau, la substance se dépose intacte.

Mais il y a cette différence que le rubiacin cristallise en tables rougeâtres, tandis que l'acide oxylizarique constitue des aiguilles rouges; il y a aussi une différence dans les résultats analytiques ; elles trouvent peut-être leur raison dans les soins plus minutieux que M. Schunck a apportés à la purification de son produit. Il n'en a été fait qu'une seule analyse :

	Rubiacin.	Acide oxylizarique.
Carbone.	67,63	66,59
Hydrogène.	3,27	3,87

D'ailleurs M. Schunck s'est assuré que le rubiacin préexiste dans la garance ; le dépôt cristallin que M. Runge a vu se former dans une infusion de garance, et qu'il a appelé *orange de garance,* n'est, d'après ce chimiste, que du rubiacin impur; il a obtenu ce produit en aiguilles à l'aide d'autres espèces de garance, mais il affirme que toutes ne le produisent pas également bien.

M. Schunck obtient le rubiacin pur en traitant par de l'hydrogène sulfuré une dissolution de rubiate de potasse additionnée d'un peu de potasse caustique ; on ajoute ensuite du chlorure de baryum

qui précipite des flocons rouges d'une combinaison de rubiacin et de baryte; en traitant par l'acide chlorhydrique ce précipité bien lavé, on en sépare le rubiacin qu'on purifie par des cristallisations dans l'alcool.

L'acide nitrique faible et bouillant est sans action sur le rubiacin; mais quand on fait bouillir cette substance avec du chloride ou du nitrate ferrique, elle se transforme en acide rubiacique qui se sépare de la dissolution dès qu'on ajoute un acide. Le sulfate ferrique ne produit pas cette transformation.

M. Debus a encore analysé l'oxylizarate de plomb qui est un précipité insoluble; il lui attribue la formule

$$C^{15}H^{4}O^{4},PbO.$$

M. Schunck pense que le rubiacin se trouve dans la garance à l'état de combinaison avec la chaux, combinaison qui est soluble dans l'eau. En exposant une infusion de garance à l'air, il se produit une putréfaction qui amène la formation d'un acide qui sépare d'abord le rubiacin, puis les autres principes.

Acide rubiacique $C^{31}H^{8}O^{16}$. — Nous connaissons déjà l'origine de cet acide; nous savons qu'il ne préexiste pas dans la garance. Il est peu soluble dans l'eau chaude qu'il colore en jaune; il se dissout faiblement dans l'alcool bouillant, et quand on ajoute de l'eau il s'en sépare en petits cristaux. Chauffé dans un tube, il fond, développe des vapeurs se condensant en une huile qui se solidifie sans devenir cristalline. L'acide sulfurique dissout cet acide sans l'altérer et il l'abandonne de nouveau quand on ajoute de l'eau; mais quand on chauffe il s'opère une décomposition. L'acide nitrique décompose l'acide rubiacique. Le chromate de potasse et l'acide sulfurique ne le décomposent pas même à l'ébullition. Il se dissout dans le chloride de fer qu'il colore en rouge; les acides le précipitent de cette dissolution; il ne colore que faiblement les étoffes mordancées.

M. Schunck déduit la composition de l'acide rubiacique de celle du rubiate de potasse qui est la seule combinaison qu'il ait analysée. Ce sel cristallise en aiguilles rouge brique, assez solubles dans l'alcool. Chauffé, il se décompose avec une légère explosion.

La composition de ce rubiate se représente par

$$C^{31}H^{7}O^{15},KO.$$

Il précipite le chlorure de calcium en rouge ; le chlorure de baryum ou l'alun, en jaune; le nitrate d'argent, en jaune, et le précipité ne change pas de couleur quand on fait bouillir.

Rubian. — C'est la substance amère de la garance. Elle se trouve dans le précipité que les acides produisent dans la décoction de garance, et, quand on a éloigné les acides, elle se dissout dans l'eau froide avec l'acide pectique; on sépare ces deux corps au moyen de l'alcool.

Le rubian est transparent quand il est en couches minces. Sa dissolution aqueuse possède une couleur jaune; sa saveur est très-amère. Concentrée, cette dissolution se prend en gelée par le refroidissement. Chauffé dans un tube, le rubian fond et se sublime en petits cristaux qui ressemblent beaucoup au rubiacin. L'acide sulfurique concentré dissout le rubian ; la dissolution qui est rouge, devient noire quand on chauffe. L'acide nitrique décompose cette substance. La chaux et la baryte précipitent sa dissolution en rouge. Traité, à l'ébullition, par une lessive de potasse, il perd de l'ammoniaque. Sa dissolution aqueuse colore légèrement les étoffes mordancées.

Quand on évapore les dissolutions aqueuses de rubian, il se dépose constamment une substance résineuse qui ne se dissout plus dans l'eau. Dans l'eau chaude, cette substance fond en gouttes huileuses; chauffée dans un tube, elle produit un sublimé de petits cristaux qui ressemblent au rubiacin. Cependant elle ne forme pas d'acide rubiacique quand on la fait bouillir avec le chloride de fer.

La résine α est brune, friable à froid; elle se ramollit vers 65° et fond vers 100°. Un peu soluble dans l'eau bouillante, elle se dépose, par le refroidissement, en flocons qui augmentent quand on ajoute un acide. Sa dissolution alcoolique est orange, elle ne rougit pas le tournesol. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré; l'eau l'en sépare de nouveau. Les alcalis caustiques et carbonatés la dissolvent avec une couleur rouge. Le chlore décolore ces dissolutions, et dès lors les acides ne précipitent plus.

En faisant bouillir de la toile mordancée dans de l'eau qui contient de cette résine en suspension, la toile se colore en orange quand on s'est servi d'un mordant d'alun ; la couleur est brune quand le mordant est à base de fer. Cependant M. Schunck ne croit pas que cette résine soit pour quelque chose dans la teinture par la garance.

La résine β se dépose en poudre brune dans la dissolution alcoo-

lique. Elle se ramollit dans l'eau bouillante, mais ne fond pas. Elle est un peu soluble dans l'eau bouillante; les acides l'en précipitent. L'acide sulfurique la dissout pour la détruire. Les alcalis caustiques et carbonatés la dissolvent avec une couleur brun foncé que le chlore détruit.

La xanthine que M. Schunck a extraite n'était pas pure, et par conséquent la réaction qu'il lui attribue ne présente pas de garanties suffisantes. Cependant il a constaté qu'elle ne forme de précipité avec aucune espèce de réactif, et que sa dissolution brunit et dépose une poudre quand on l'évapore à l'air.

L'étoffe mordancée ne se colore dans une dissolution bouillante de xanthine que quand la dissolution a bruni sous l'influence de l'air.

On voit maintenant à quoi se réduit cette multitude de principes colorants qu'on prétendait avoir retirés de la garance. Cette racine ne renferme qu'une seule matière tinctoriale, l'alizarine; les autres substances ne peuvent produire que des effets nuisibles.

Le besoin d'ajouter de la chaux à la garance, pour obtenir des couleurs belles et durables, se comprend donc également: ce n'est pas sur l'alizarine que la chaux peut exercer cette influence, car l'alizarine produit les meilleurs effets quand elle est employée pure; mais cette base agit sur l'acide pectique et sur les résines, et neutralise leurs effets nuisibles.

M. Schunck s'est assuré, par expérience, que quand l'alizarine et l'acide pectique se trouvent ensemble dans le bain de couleur, l'alizarine se sépare en cristaux, tandis que l'acide pectique s'empare des oxydes de fer et d'aluminium; l'addition de la chaux a pour but d'empêcher cet effet.

M. Schunck termine par des considérations techniques d'un très-grand intérêt.

297. — Sur le rouge d'harmaline; par M. Fritzsche (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 155).

On prépare avec la graine du *peganum harmala* une matière colorante rouge qui est employée avec succès dans les arts. Le procédé de préparation a été trouvé par M. Goebel, qui en a fait l'objet d'une spéculation industrielle; ce procédé est donc encore inconnu.

En attendant, voici un procédé que M. Fritzsche fait connaître. Ce procédé est très-simple; il suffit, en effet, d'arroser fortement

d'alcool les graines pulvérisées, et de les conserver ainsi pendant quelques semaines dans un flacon bouché. Au bout d'une semaine, la poudre est devenue rouge foncé; par une nouvelle aspersion d'alcool, la couleur devient de plus en plus vive. Au bout de deux semaines, et en employant 1 partie de graine pour 2 parties d'alcool, M. Fritzsche a obtenu une couleur qui ne différait en rien de la matière colorante signalée par M. Goebel.

L'alcool doit jouer un certain rôle dans la formation de cette matière colorante ; car à mesure que le rouge se développe, l'odeur alcoolique disparaît sans qu'il y ait absorption d'oxygène.

Cette matière colorante est soluble dans les acides ; les alcalis la précipitent de la combinaison à l'état de masse floconneuse rouge pourpre, peu soluble dans l'eau ; par la dessiccation, elle se transforme en une substance verdâtre qui paraît être une modification de la substance rouge; car quand on la redissout dans les acides et qu'on la précipite de nouveau par les alcalis, le précipité ne possède plus une couleur pourpre, mais il est coloré en rouge jaunâtre.

298. — Suite aux recherches sur les graines de peganum harmala; par M. Fritzsche (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 144, et t. XLIV, p. 370).

Les deux nouveaux mémoires que M. Fritzsche publie sur la graine du *peganum harmala* ont trait aux dérivés de l'harmine et de l'harmaline, ces deux alcaloïdes dont il a été question dans l'*Annuaire de Chimie* 1848, p. 317.

L'auteur ouvre cette série par l'*hydrocyanharmaline* nouvelle, base organique qui se produit par la combinaison de l'acide cyanhydrique avec l'harmaline, et dont la formule est :

$$C^{29}H^{15}Az^3O^2 \text{ ou } C^2AzH + C^{27}H^{14}Az^2O^2.$$

Il existe différents moyens pour obtenir cet alcaloïde; le procédé qui réussit le mieux consiste à dissoudre de l'harmaline dans une dissolution alcoolique, faible et bouillante, d'acide cyanhydrique, et de filtrer à chaud ; par le refroidissement, la base se dépose en tables rhomboïdales.

On l'obtient également au moyen de l'acide cyanhydrique et de l'acétate d'harmaline en dissolution concentrée; la réaction ne se manifeste qu'au bout de quelque temps; alors la base se sépare à l'état cristallin.

On peut l'obtenir immédiatement et en grande quantité en versant une dissolution de cyanure de potassium dans une dissolution d'un sel d'harmaline, ou encore en versant de la potasse dans une dissolution d'un sel pareil préalablement additionné d'acide cyanhydrique. Obtenue au moyen de dissolutions aqueuses, l'hydrocyanharmaline se précipite en flocons amorphes qui perdent de l'acide cyanhydrique par la dessiccation à l'air; on évite cette décomposition en traitant la poudre encore humide par l'alcool chaud qui la dissout.

Si la base, ainsi préparée, devait renfermer de l'harmaline, on la purifierait en la délayant dans l'eau, l'additionnant d'acide acétique jusqu'à réaction acide; l'harmaline se dissout facilement, tandis que l'hydrocyanharmaline n'est que peu attaquée si l'on opère avec de l'acide étendu, et qu'on ne prolonge pas le contact.

A l'état pur, l'hydrocyanharmaline constitue de minces tables rhomboïdales qui ne s'altèrent ni à l'air libre, ni dans le vide, ni même à 100° quand elles sont sèches. Mais à une température plus élevée, cette base se décompose en acide cyanhydrique et en harmaline; elle éprouve la même décomposition quand on la fait bouillir dans l'eau ou dans l'alcool.

Les sels d'hydrocyanharmaline renferment absolument la même quantité d'harmaline que ceux d'harmaline proprement dits; mais ils sont moins stables que ne l'est l'hydrocyanharmaline à l'état libre, et ils se décomposent rapidement en acide cyanhydrique et sels d'harmaline; cette décomposition est plus rapide quand les dissolutions sont étendues; elle a encore lieu quand on conserve ces sels en vase clos, ce qui se reconnaît autant par l'odeur d'acide cyanhydrique que par la coloration jaune que contracte le sel qui, dans l'origine, était incolore.

Ils se préparent tous en dissolvant l'alcaloïde dans les acides; mais tous les acides cependant ne se combinent pas avec cette base; ainsi, l'acide acétique concentré et froid dissout bien l'hydrocyanharmaline à la longue; mais il ne forme pas d'acétate défini; sa dissolution devient jaune, et tout porte à croire qu'elle ne renferme plus d'hydrocyanharmaline.

Ces sels ne peuvent pas être préparés au moyen de ceux d'harmaline et de l'acide cyanhydrique. On se rappelle que M. Hofmann (voy. plus haut p. 392), qui a obtenu depuis une base organique avec le cyanogène et l'aniline, n'a pu réussir non plus à préparer les sels

de cyananiline en traitant les sels correspondants d'aniline par le cyanogène.

Quand on verse un excès d'acide chlorhydrique sur de l'hydrocyanharmaline cristallisée et arrosée d'eau ou d'alcool, les cristaux ne changent pas en apparence; mais quand on les observe au microscope, on remarque qu'ils sont formés d'une agglomération de petits prismes différents des premiers, et qui se sont groupés de manière à maintenir la configuration rhomboïdale des cristaux de la base. Ces petits cristaux diffèrent complétement de ceux du chlorhydrate d'hydrocyanharmaline ClH, $C^{29}Az^3H^{15}O^2$, qu'on obtient quand on traite la base en précipité fin par l'acide chlorhydrique étendu; dans ce cas, tout se dissout, et il ne se dépose que peu à peu une poudre cristalline formée d'octaèdres rhomboïdaux microscopiques modifiés par des faces secondaires; on les recueille aussitôt qu'ils se sont produits, on les sèche entre des doubles de papier joseph; de tous les sels de cette base le chlorhydrate est le seul qui se conserve inaltéré pendant un temps suffisant pour se prêter à l'analyse.

Quand on verse de l'acide sulfurique sur l'hydrocyanharmaline, on observe différentes réactions suivant la concentration de l'acide. L'acide le plus concentré dissout l'alcaloïde sans aucune décomposition; il se produit une dissolution jaune qui, abandonnée à l'air, se décolore en attirant de l'eau, et dépose des cristaux de sulfate; on peut se passer de l'exposition à l'air en ajoutant avec précaution de l'eau à la dissolution. Un acide un peu moins concentré produit le même sel; mais si on fait usage d'acide étendu, tout se dissout d'abord, le liquide devient limpide, et au bout de quelque temps, il se dépose une masse compacte d'un sel qui est tout différent du sulfate d'hydrocyanharmaline.

Quand on traite cette base par l'acide nitrique, il se forme d'abord un corps oléagineux qui se prend, peu à peu, en masse cristalline de nitrate d'hydrocyanharmaline.

Produits de décomposition des alcaloïdes du peganum harmala.

On a vu (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 326) que sous l'influence d'un peu d'acide nitrique, l'harmaline peut se transformer en harmine; avec un excès de cet acide, la réaction ne se borne plus à une élimination d'hydrogène, mais il se sépare encore de l'azote et de l'oxygène, et il se produit un nouvel alcaloïde que M. Fritzsche appelle *nitroharmalidine*.

Cette transformation s'opère le mieux à l'aide d'un mélange d'acide sulfurique, d'acide nitrique et d'alcool qu'on fait réagir sur 1 partie d'harmaline dissoute dans 6-8 parties d'alcool à 80 pour 100, l'on y verse d'abord 2 parties d'acide sulfurique concentré, puis 2 parties d'acide nitrique moyennement concentré quand la dissolution est opérée. On place ce mélange dans de l'eau chaude; il se manifeste bientôt une réaction très-vive, et la transformation ne tarde pas à s'opérer; aussi dès qu'on refroidit le mélange, il se dépose une poudre jaune cristalline de sulfate de nitroharmalidine qu'on jette sur un filtre, et qu'on lave avec de l'alcool renfermant un peu d'acide sulfurique, puis on la dissout dans l'eau chaude, et on précipite par les alcalis.

A l'aide de ce procédé, on évite les impuretés provenant de l'harmaline non décomposée ou de l'harmine qui aurait pu se former. Du reste, on se débarrasse aisément de ces bases au moyen de l'acide sulfureux qui forme avec la nitroharmalidine un sel très-peu soluble.

Quand on prépare la nitroharmalidine avec le mélange sulfuronitrique, le produit est souillé de petites quantités de produit sulfureux étrangers provenant d'une décomposition plus avancée.

Pour la purifier on ajoute à la dissolution froide, peu à peu, une lessive faible de potasse jusqu'à ce qu'il reste un léger précipité permanent; on filtre rapidement dans un vase contenant de l'eau acidulée, puis on ajoute, d'un coup, un excès de potasse ou d'ammoniaque; par ce moyen, la nitroharmalidine ne tarde pas à se déposer, à l'état pur, en poudre orange et cristalline.

Elle constitue ainsi des prismes microscopiques; on l'obtient en cristaux plus grands à l'aide des dissolutions alcooliques.

Cette base est peu soluble dans l'eau froide, mais elle lui donne une teinte jaune; l'eau chaude la dissout beaucoup mieux. L'alcool la dissout plus facilement que l'harmine et l'harmaline, et il se colore en jaune; elle est encore plus soluble à chaud, et s'en sépare par le refroidissement.

L'éther froid la dissout un peu, et l'abandonne ensuite en cristaux; la dissolution s'opère mieux à chaud, mais il ne s'en sépare plus de nitroharmalidine ensuite. Elle est très-soluble, à chaud, dans les huiles éthérées.

Cet alcaloïde déplace l'ammoniaque des sels ammoniacaux quand on fait bouillir la dissolution. Une dissolution aqueuse de sel ammoniac le dissout, à chaud, et l'abandonne ensuite par le refroidissement.

L'analyse de la nitroharmalidine a conduit à la formule :

$$C^{27}H^{13}Az^{3}O^{6}.$$

Les sels sont tous colorés en jaune.

Le *chlorhydrate* $ClH,C^{27}Az^{3}H^{13}O^{6}$ s'obtient en prismes fins, quand on dissout l'alcaloïde dans l'alcool, qu'on ajoute un grand excès d'acide chlorhydrique, et qu'on chauffe jusqu'à ce que la dissolution se soit opérée. On peut encore décomposer l'acétate par l'acide chlorhydrique concentré, ou bien le précipiter de sa dissolution par le chlorure de sodium. Ces deux derniers procédés ont déjà été suivis par M. Fritzsche dans la préparation du chlorhydrate d'harmine et celui d'harmaline.

Avec le bichlorure de platine, ce chlorhydrate forme un précipité d'abord floconneux qui devient peu à peu cristallin ; sa formule est :

$$Cl^{2}Pt + ClH,C^{27}Az^{3}H^{13}O^{6}.$$

Avec le bichlorure de mercure, il se forme également une combinaison double qui, de floconneuse, devient cristalline ; les dissolutions chaudes l'abandonnent en aiguilles.

On obtient le *bromhydrate* et le *chlorhydrate de nitroharmalidine* en précipitant une dissolution d'acétate par le chlorure de sodium.

Il ne paraît pas que le cyanhydrate puisse exister ; au contraire, l'acide cyanhydrique forme avec la nitroharmalidine une combinaison particulière du genre de l'hydrocyanharmaline ; cependant, il existe des cyanures doubles avec les prussiates jaune et rouge que l'on obtient en mélangeant une dissolution de l'un de ces derniers avec une dissolution d'un sel de nitroharmalidine ; avec le prussiate jaune, il se forme des aiguilles brunes ; avec le cyanure rouge, on obtient une poudre cristalline jaune.

Le *sulfocyanhydrate* est une poudre jaunâtre peu soluble qui se produit par double décomposition.

L'acide sulfurique forme un sel neutre et un sel acide. Le premier se précipite en petits cristaux dans une dissolution d'acétate de nitroharmalidine que l'on additionne de sulfate d'ammoniaque, et mieux encore quand on fait digérer, à froid, un excès de cet alcaloïde avec de l'acide sulfurique faible, et qu'on laisse évaporer la dissolution, à la température ordinaire. Il faut éviter la chaleur parce que, autrement, la base se décompose.

Le *sulfate acide* $SO^3, C^{27}Az^3H^{13}O^6 + SO^3, HO$ prend naissance quand on dissout l'alcaloïde dans de l'alcool bouillant renfermant un grand excès d'acide sulfurique; par le refroidissement, le sel se dépose en cristaux jaunes. On l'obtient encore en dissolvant la base dans un excès d'acide sulfurique concentré, et en versant la dissolution brun foncé dans de l'eau froide; le sulfate acide se dépose aussitôt en poudre cristalline.

Quand on introduit dans une dissolution d'acide sulfureux de la nitroharmalidine récemment précipitée, elle se dissout en partie, et au bout de quelque temps, il se sépare du sulfite acide en poudre fine. La dissolution ne retient plus que fort peu d'alcaloïde. Ce sel est très-peu soluble dans l'eau, il l'est encore moins quand cette dernière renferme de l'acide sulfureux qui en précipite les dissolutions aqueuses.

Le *nitrate* se sépare en aiguilles quand on dissout la nitroharmalidine dans de l'acide nitrique faible et chauffé; ce sel est assez peu soluble dans l'eau pure; il l'est encore moins dans l'eau contenant de l'acide nitrique qui précipite, d'ailleurs, les dissolutions aqueuses de ce sel.

Le *carbonate* ne peut être obtenu qu'en dissolution; il se forme quand on fait digérer la base dans de l'eau contenant de l'acide carbonique.

Le bicarbonate de potasse produit avec les dissolutions nitroharmalidiques froides un beau précipité cristallin qui paraît consister, en majeure partie, en alcaloïde pur mêlé d'un peu de carbonate.

La nitroharmalidine est très-soluble dans l'acide oxalique; un excès de cet acide ne précipite pas la dissolution; par l'évaporation, l'oxalate se dépose en petits cristaux.

L'*acétate* se prépare comme l'oxalate.

De même que l'harmine et l'harmaline, la nitroharmalidine forme avec l'acide chromique un sel acide qui se sépare d'abord en gouttes huileuses quand on mélange une dissolution de cet alcaloïde avec de l'acide chromique ou du bichromate de potasse à froid. L'eau et l'alcool ont peu d'action sur ce sel; mais à la température de l'ébullition, il s'y dissout sans décomposition pour s'en séparer au refroidissement; le mode de décomposition de ce sel, sous l'influence de la chaleur, est le même que celui des deux autres, et il se forme encore ici une substance basique.

299. — Sur le bois de santal; par M. Meier (*Archiv der Pharmacie*, t. CV, p. 285 et t. CVI, p. 41).

M. Meier parle tout au long de plusieurs substances qu'il a extraites du bois de santal; il les considère toutes comme particulières; il les appelle *acide santalique, oxyde santalique, santaloïde, santalidide*, etc., etc.

M. Meier ne donne aucune analyse; ces substances sont évidemment autant de mélanges qu'on ne rencontre que trop dans les recherches sur les matières colorantes.

Ce travail n'ajoute absolument rien de précis aux faits que nous avons extraits du mémoire de M. Bolley et consignés dans l'*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 330.

300. — Sur la composition de l'orcine et de ses dérivés par MM. Laurent et Gerhardt (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 315).

L'orcine a été représentée jusqu'ici par

$$C^{16}H^{8}O^{4},3HO,$$

dans son hydrate et l'orcine anhydre par

$$C^{16}H^{8}O^{4}.$$

MM. Laurent et Gerhardt font remarquer que les nombres d'analyse obtenus par MM. Dumas, Will et Schunck s'accordent mieux avec la formule :

$$C^{14}H^{8}O^{4}.$$

Ils trouvent une confirmation de cette dernière composition dans l'analyse de la bromorcine.

Le brome attaque vivement l'orcine et dégage de l'acide hydrobromique même à froid. Le produit, d'abord liquide, se solidifie par l'évaporation du brome en excès. On le dissout alors dans l'alcool, puis on ajoute à la liqueur alcoolique assez d'eau pour que la bromorcine puisse se précipiter par le refroidissement. Après un premier dépôt, le liquide est décanté; il fournit alors des cristaux plus purs qui consistent en aiguilles jaunâtres et soyeuses.

La bromorcine contient

$$C^{14}H^{5}Br^{3}O^{4}.$$

Elle est très-fusible, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther : elle se décompose par la distillation en charbon, acide hydrobromique et en une huile qui se concrète par le refroidissement. La potasse la colore en brun violacé très-foncé.

Conformément à la formule précédente la combinaison plombique d'orcine devient

$$C^{14}H^{6}O^{2},4PbO.$$

La lécanorine sèche.....	$C^{16}H^{7}O^{7}$	au lieu de $C^{18}H^{8}O^{8}$.
La lécanorine cristallisée....	$C^{16}H^{7}O^{7}$, HO.	
La pseudoérythrine.....	$C^{20}H^{12}O^{8} = C^{16}H^{7}O^{7}, C^{4}H^{5}O$. Éther lécanorique.	
L'orcéine.....	$C^{14}H^{7}AzO^{6}$.	

301.— Sur les principes colorants des lichens ; par M. STENHOUSE. — **Sur l'alpha et la bêta orcine ;** par le même (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 180 et 185 et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVIII, p. 55. — **Même sujet,** par M. STRECKER, *Ibid.*, p. 108.)

Ces recherches ont été entreprises dans le but de décider si les matières colorantes rouges des différentes variétés d'orseille résultent de la lécanorine modifiée par l'ammoniaque.

I. Variété de roccella tinctoria de l'Amérique méridionale.

Ce lichen fut réduit en petits morceaux qu'on plongea dans l'eau pendant quelques heures, et puis on ajouta une grande quantité de chaux. Il se produisit une dissolution jaune dans laquelle l'acide chlorhydrique forma un abondant précipité gélatineux qui, bien lavé et dissous dans l'alcool bouillant, se sépara, par le refroidissement, en minces aiguilles prismatiques de couleur blanche.

Ces aiguilles constituaient le principe colorant ; c'était l'acide *alphaorsellique*.

$$C^{32}H^{15}O^{13} + HO.$$

M. Strecker lui attribue la formule $C^{16}H^{7}O^{7}$, que M. Gerhardt a depuis longtemps proposée pour la lécanorine, avec laquelle cet acide se confond pour la composition et les propriétés.

Quand on fait bouillir une dissolution aqueuse d'alpha orsellate de chaux ou de baryte, il se dégage de l'acide carbonique, et il se produit un acide d'un équivalent plus élevé, formant des sels de chaux et de baryte beaucoup plus solubles que ceux qui leur ont donné naissance. Par une ébullition prolongée cet acide se décompose à

son tour, et il se précipite cette fois du carbonate de chaux ou de baryte.

Ce nouvel acide a été appelé, par M. Stenhouse, *acide orsellinique;* il se sépare quand on verse de l'acide chlorhydrique dans sa dissolution saline. Après des lavages convenables et des traitements par le charbon animal, on le fait cristalliser dans l'eau, qui ne doit pas être bouillante ; il se dépose alors en prismes très-solubles dans l'alcool, et plus solubles dans l'eau que l'acide orsellique.

Quand on fait bouillir l'acide orsellinique dans l'eau, il se transforme en orcine avec dégagement d'acide carbonique; cette décomposition a également lieu si l'eau renferme de la chaux ou de la baryte ; mais, en même temps, il se produit une matière colorante rouge qui adhère obstinément à l'orcine.

Avec l'hypochlorite de chaux, l'acide orsellinique forme une coloration violette peu persistante qui la distingue facilement de l'acide orsellique, mais qui a beaucoup d'analogie avec l'orcine.

Dissous dans l'ammoniaque et exposé à l'air, l'acide orsellinique se transforme dans une matière colorante analogue à l'orcéine.

Alpha orsellinate de baryte $C^{16}H^{8}O^{7},BaO$. Obtenu en neutralisant l'acide par l'eau de baryte. Sa dissolution aqueuse ne peut être évaporée que sous l'influence d'un excès d'acide. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, d'où il se sépare en prismes à 4 pans.

Quand on fait bouillir l'acide alpha orsellinique pendant plusieurs heures avec de l'alcool, on obtient l'éther. *Alpha orsellinique* $C^{16}H^{7}O^{7},C^{4}H^{5}O$. C'est la *pseudoérythrine.* M. Stenhouse confirme ainsi la formule de M. Gerhardt. Cet éther se décompose à une température peu élevée ; aussi ne résiste-t-il à la chaleur du bain-marie qu'aussi longtemps qu'il contient de l'alcool.

Il cristallise en lamelles ; distillé avec la potasse, il abandonne de l'alcool et se transforme en orcine ; avec l'ammoniaque et les hypochlorites, il fournit les caractères de l'acide orsellinique : c'est donc bien réellement cet acide qui s'est formé, quand on devait s'attendre à n'obtenir que de l'éther alphaorsellique.

II. *Roccella tinctoria* du cap de Bonne-Espérance.

Par des traitements semblables ce lichen a fourni :

De l'acide *bêta orsellique* $C^{34}H^{17}O^{14}+HO$ et de l'acide *bêta orsellinique*, et de l'éther qui cristallise en lames micacées ayant beaucoup d'analogie avec l'éther érythrique.

Roccellinine $C^{38}H^{17}O^{15}$. Quand on sèche la masse gélatineuse, que

l'acide chlorhydrique a déplacée, et qu'on la fait bouillir avec de l'alcool concentré, il reste un résidu que l'on fait cristalliser dans de l'alcool.

La roccellinine est presque insoluble dans l'alcool froid, et peu soluble dans l'alcool bouillant. Les alcalis la dissolvent facilement, et les dissolutions ne se colorent pas à l'air.

L'hypochlorite de chaux la colore en vert jaunâtre.

L'acide nitrique ne l'attaque qu'à chaud, et alors il la réduit en acide orsellique.

Le chlore est sans action.

La roccellinine paraît être un corps de la nature de la santonine; elle cristallise en longues aiguilles soyeuses.

III. *Roccella montagnei.*

M. Stenhouse en a retiré de l'acide érythrique $C^{20}H^{10}O^{9}+HO$, qui, avec l'hypochlorite de chaux, produit une coloration rouge. Avec cet acide il a préparé de l'éther érythrique $C^{20}H^{10}O^{9}+C^{4}H^{5}O$, et l'éther érythrique de l'esprit de bois $C^{20}H^{10}O^{9}+C^{2}H^{3}O$.

Ce dernier forme des prismes plus fins et plus allongés que le premier.

L'acide *érythrélinique* est analogue aux acides alpha et beta rorselliniques, et il s'obtient comme eux.

Picroérythrine $C^{34}H^{24}O^{20}$. En neutralisant l'acide érythrique par la chaux ou la baryte, et en décomposant par l'acide chlorhydrique, on obtient une dissolution renfermant du picroérythrine, qui se sépare en cristaux jaunâtres rougissant au contact de l'hypochlorite de chaux.

Érythroglucine $C^{10}H^{13}O^{10}$. Cette substance ne peut se préparer qu'avec l'acide érythrique. Pour l'obtenir, on fait bouillir, pendant quelques heures, le liquide provenant du traitement de la roccella montagnei par l'eau de chaux. Après avoir évaporé aux trois quarts, on précipite la chaux à l'aide d'un courant d'acide carbonique; on filtre et on évapore à consistance sirupeuse; le liquide renferme de l'orcine, de l'érythroglucine, une matière rouge et une résine. On agite ce mélange avec l'éther qui dissout l'orcine et une partie de la matière colorante. Au bout de quelques jours de repos, l'érythroglucine cristallise en prismes à base carrée; on les obtient purs à l'aide de plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Cette substance est neutre; elle possède une saveur douce; chauffée, elle développe l'odeur du caramel.

L'ammoniaque et l'hypochlorite de chaux n'agissent pas sur cette

substance. A froid, les acides nitrique et sulfurique sont sans action sur elle.

M. Stenhouse décrit deux méthodes pour doser les matières colorantes des lichens.

1° On fait digérer une quantité connue de lichen dans du lait de chaux, on ajoute une dissolution d'hypochlorite de chaux, dont le degré est connu, jusqu'à ce que le liquide soit décoloré.

La seconde méthode consiste à extraire le lichen par l'eau de chaux, à précipiter par l'acide acétique, à recueillir et à peser.

IV. *Evernia Prunastri.*—Cette espèce de lichen fournit un acide que l'auteur appelle acide *évernique* et qui se prépare comme les précédents; avec l'hypochlorite de chaux il donne une coloration jaune. Sa formule est

$$C^{34}H^{15}O^{13} + HO.$$

L'*évernate de potasse* $C^{34}H^{15}O^{13},KO$ forme de petits cristaux soyeux, solubles dans l'alcool.

Le *sel de baryte* $C^{34}H^{15}O^{13},BaO + HO$ cristallise en prismes ; il est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout facilement dans l'alcool faible.

L'*éverninate de baryte* $C^{18}H^{9}O^{7},BaO + 2HO$ est peu soluble dans l'alcool faible; il cristallise en gros prismes.

L'*éther éverninique* $C^{18}H^{9}O^{7} + C^{4}H^{5}O$ est dépourvu d'odeur et de saveur ; il est insoluble dans l'eau ; il fond à 56° ; il cristallise en prismes.

En dissolvant l'acide évernique dans un léger excès de potasse, neutralisant au moyen d'un courant de gaz carbonique et évaporant ensuite, il se sépare des cristaux d'éverninate de potasse dont on peut séparer l'acide au moyen de l'acide chlorhydrique. L'hypochlorite de chaux le colore en jaune.

Cet acide a pour formule $C^{18}H^{9}O^{7}+HO$; il est très-soluble dans l'alcool et l'éther.

Le meilleur moyen pour préparer l'orcine consiste à faire bouillir dans l'eau pendant une heure, de l'acide alpha ou bêta orsellinique, ou de l'acide érythrélinique ; il se dégage de l'acide carbonique, et il se dépose des cristaux d'orcine.

En versant du brome dans une dissolution aqueuse, concentrée d'orcine, il se forme un composé $C^{14}(H^{5}Br^{3})O^{4}$ que l'auteur appelle *Brom-orcéide.* De même il existe un *chlor-orcéide.*

L'acide usnique dont il a été si souvent question dans les précédents Annuaires, s'extrait le mieux du *cladonia rangiferina* et de *l'usnea florida*, en les traitant par la chaux et l'acide chlorhydrique.

L'auteur attribue à l'acide usrnique la formule empyrique

$$C^{38}H^{17}O^{14}.$$

M. Stenhouse consacre une plus grande attention à l'orcine et à une variété de cette substance qu'il a obtenue avec l'acide usnique et qu'il appelle *béta orcine*.

L'orcine retient son eau de cristallisation avec une grande opiniâtreté ; cependant on peut l'obtenir anhydre soit par la distillation soit en la chauffant à 100°, et enfin, soit en la faisant cristalliser dans l'éther ou en la séchant dans le vide sur l'acide sulfurique.

Cette dernière méthode est la moins expéditive, mais elle est la meilleure et la plus sûre.

M. Strecker la représente par

$$C^{14}H^{8}O^{4}.$$

M. Stenhouse attribue également à l'orcine desséchée la formule

$$C^{14}H^{8}O^{4}.$$

Celle de l'hydrate est

$$C^{14}H^{10}O^{6}.$$

Béta orcine.

Il existe plusieurs procédés pour préparer cette substance ; celui que M. Stenhouse préfère consiste à soumettre de l'acide usnique brut à la distillation sèche. La bêta orcine se sublime et se dépose en longues aiguilles jaunes sur les parois de la cornue. Une autre portion de cette substance passe dans le récipient, où elle est dissoute dans un liquide résineux.

Ce liquide doit être traité à différentes reprises par de l'eau bouillante pour enlever la bêta orcine ; la dissolution impure est ensuite abandonnée à l'air après avoir été évaporée à consistance de sirop. Au bout de quelques jours il se forme une grande quantité de cristaux colorés en brun, qu'on purifie à l'aide du charbon animal et de plusieurs cristallisations dans l'eau. On obtient de la bêta orcine tout à fait blanche, en la faisant cristalliser dans de l'alcool très-faible, après avoir traité sa dissolution par le charbon animal. Les

cristaux constituent des prismes à 4 pans terminés par des pyramides.

La bêta orcine est moins soluble dans l'eau froide que l'alpha orcine ; elle est très-soluble dans l'alcool et l'éther, et ses dissolutions sont sans action sur les papiers réactifs. Chauffée, elle se sublime sans résidu ; ses vapeurs possèdent une odeur suffocante ; elle est très-inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse.

Sous l'influence de l'ammoniaque la bêta orcine se colore en rouge au bout de peu de minutes. En présence de la potasse caustique ou carbonatée la bêta orcine produit une belle matière colorante rouge pourpre et qui paraît être identique à la substance amorphe que M. Knop obtient en préparant de l'usnate de potasse.

La moindre quantité d'hypochlorite de chaux suffit pour produire avec la bêta orcine une coloration rouge analogue à celle que donnent, dans les mêmes circonstances, les acides érythrique alpha et bêta orselliques.

L'alpha orcine produit, au contraire, une coloration violette.

Les cristaux de la bêta orcine ne produisent pas d'eau quand on les place dans le vide sur l'acide sulfurique ; mais la substance, ainsi séchée, perd au bain-marie à 100° environ, 30 pour 100 de son poids: cette perte ne représente pas seulement de l'eau, mais elle est due, en partie, à une volatilisation de bêta orcine. M. Stenhouse propose pour la bêta orcine la formule

$$C^{38}H^{24}O^{10}.$$

D'après M. Strecker, cette formule serait

$$C^{34}H^{21}O^{9}.$$

302. — Sur la composition du quinon; par M. Woehler (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 349).

M. Woskresensky, qui a découvert le quinon, attribue à cette substance la formule $C^{25}H^{8}O^{8}$. M. Woehler qui en avait également fait l'analyse (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 416), avait confirmé cette formule. M. Laurent lui attribuait au contraire la formule $C^{24}H^{8}O^{8}$. Pour décider une bonne fois de la véritable composition de ce corps, M. Woehler en fit faire deux analyses par M. Staedeler; le résultat en fut que la formule du quinon est celle que M. Laurent lui avait attribuée.

M. Woehler ajoute que les produits de décomposition du quinon

s'accordent mieux avec cette dernière formule qu'avec celle qu'il avait primitivement adoptée.

303. — Recherches sur la composition chimique de l'asparagine et de l'acide aspartique ; par M. Piria (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXII, p. 160).

Ce mémoire contient une exposition très-claire et très-méthodique de la marche que M. Piria a suivie dans l'étude si remarquable qu'il a faite de l'asparagine et de ses transformations. Nous avons donné ces résultats (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 604) ; nous renvoyons pour les détails pratiques au mémoire actuel ; quant aux conclusions définitives, M. Piria les résume ainsi :

« 1° L'asparagine découverte par Vauquelin et Robiquet, dans l'asperge, et depuis dans beaucoup d'autres végétaux, existe également et en plus grande abondance dans les vesces.

« 2° L'asparagine ne préexiste pas dans la graine, mais elle se développe, d'après mes expériences, pendant la germination et durant la végétation, soit à la lumière, soit dans l'obscurité, pour disparaître ensuite à l'époque de la floraison.

« 3° L'asparagine, considérée, jusqu'à ce jour, comme une matière neutre, possède une réaction acide et déplace l'acide acétique de sa combinaison avec l'oxyde de cuivre. La combinaison d'oxyde de cuivre et d'asparagine a pour formule

$$CuO,C^8H^7Az^2O^5,$$

et démontre que l'asparagine, desséchée à 100 degrés, c'est-à-dire à la température où elle ne perd plus rien par la chaleur, contient cependant encore 1 équivalent d'eau éliminable par les bases.

« 4° L'asparagine, dissoute dans l'eau et en présence du suc des vesces, éprouve une espèce de fermentation, en vertu de laquelle elle se convertit en succinate d'ammoniaque en s'appropriant 4 équivalents d'hydrogène et 4 équivalents d'oxygène.

« 5° L'asparagine, soumise à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique pur ou de l'acide nitrique exempt d'acide nitreux, se change en ammoniaque, qui demeure unie à l'acide employé, et en acide aspartique. Fondue avec la potasse, elle dégage de l'ammoniaque, puis de l'hydrogène, et se change en acides acétique et oxalique.

« 6° Enfin, l'asparagine et l'acide aspartique, traités par l'acide hyponitrique, se transforment, à la manière des amides, en eau, en azote et en acide malique qui reste dans la liqueur; résultat qui conduit à envisager ces deux corps comme deux amides de l'acide malique correspondant à l'oxamide et l'acide oxamique, qui sont les amides de l'acide oxalique. »

304. — Action des acides sur l'amygdaline; par M. Woehler (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 238).

En chauffant une dissolution d'amygdaline dans l'acide chlorhydrique, le liquide devient brun, et quand la chaleur augmente, il laisse déposer une matière brune semblable à l'alumine.

Si l'on évapore la dissolution surnageante, il reste une masse brune, sirupeuse, qui est un mélange d'acide ulmique, de sel ammoniac et d'acide amygdalique qu'on peut extraire au moyen de l'éther qui la dépose ensuite en rhomboèdres.

Si, pendant l'évaporation, la température dépasse 100°, l'acide amygdalique devient amorphe, et se dissout dans peu d'eau pour être précipité en huile par une quantité d'eau plus considérable.

Cette huile est pesante, jaune et inodore.

En même temps il s'est formé du sel ammoniac qu'on peut enlever par l'éther.

Dans l'espoir d'obtenir, au moyen de l'amygdaline, l'éther amygdalique encore inconnu, on traita un mélange d'alcool et d'amygdalin par l'acide chlorhydrique; à mesure que le mélange s'échauffait, l'amygdaline se dissolvait sans se séparer par le refroidissement, le liquide brunit légèrement, mais il ne se forma pas d'ulmine. Au bout de quelques jours il se sépara du sel ammoniac. La dissolution, bien lavée à l'éther, fut ensuite soumise à la distillation.

Il resta une matière sirupeuse, qui est, selon M. Woehler, probablement l'éther cherché. Il est vrai qu'il n'a fait aucune analyse pour s'en assurer.

305. — Sur la constitution chimique de la cholestérine; par M. Zwenger (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 5).

Depuis les analyses que MM. Schwendler, Meissner et M. E. Kopp (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 724 et 1848, p. 465) ont faites avec la cholestérine, on peut considérer la composition de cette sub-

stance comme établie ; il n'en est pas de même de sa constitution chimique. C'est pour éclaircir cette question que M. Zwenger a étudié les produits de décomposition que cette matière indifférente fournit sous l'influence de l'acide sulfurique.

En introduisant de la cholestérine dans un ballon contenant de l'acide sulfurique concentré, additionné de la moitié de son volume d'eau, chauffant le tout à 60° environ, et ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce que la cholestérine ait perdu son aspect cristallin, il se produit trois hydrogènes carbonés solides qui sont en combinaison avec l'acide sulfurique. La masse est devenue rouge, mais cette couleur disparaît sous l'influence de l'eau ; et quand on lave bien, l'acide sulfurique peut être entièrement éloigné. Il ne se dégage aucun gaz pendant toute la durée de la réaction.

La cholestérine ainsi décomposée est traitée par l'éther bouillant tant que ce liquide se colore et qu'il enlève des matières organiques au résidu. Les substances dissoutes par l'éther sont deux hydrogènes carbonés que l'auteur désigne par *b* et *c ;* le résidu est un troisième hydrogène carboné (*a*) ; tous les trois sont confondus par M. Zwenger, sous le nom de *cholestériline.*

Ces corps se forment également quand on traite la cholestérine par l'acide sulfurique concentré ; la réaction, cependant, ne s'arrête pas là ; il se produit presque aussitôt une matière poisseuse, et il se dégage de l'acide sulfureux pour peu qu'on chauffe. Avec des propriétés différentes, ces trois corps ont la même composition en centièmes ; c'est pour cela que, se basant sur les analyses de la cholestérine, M. Zwenger propose de représenter cette substance par

$$C^{81}H^{69}O^{3} + 2Aq.$$

Cette formule s'accorde avec les nombres obtenus par M. E. Kopp et par MM. Schwendler et Meissner, qui proposent la formule $C^{28}H^{48}O$; l'équation suivante rendrait compte de la production de ces trois hydrogènes carbonés :

$$C^{81}H^{69}O^{3} = C^{32}H^{26} + C^{22}H^{18} + C^{27}H^{22} + 3HO ;$$

de sorte que cette décomposition ne consiste que dans une perte de 3 équivalents d'eau.

La cholestérine est donc, d'après M. Zwenger, un hydrate de

plusieurs hydrogènes carbonés, ayant la même composition, et doués de propriétés différentes. L'auteur écarte la question de l'isomérisme et du polymérisme.

Le cholestériline a est solide, blanc jaunâtre, il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther ; l'éther bouillant le dissout davantage, mais il l'abandonne en cristaux par le refroidissement. Les huiles essentielles le dissolvent à chaud, et il cristallise en aiguilles fines par le refroidissement. Il est sans odeur ni saveur, et moins dense que l'eau.

Le chlore le décompose à la température ordinaire ; l'acide sulfurique forme avec lui une combinaison résineuse, brune, que l'eau décompose sans peine en abandonnant le cholestériline intact, si l'action de l'acide sulfurique n'a pas duré trop longtemps.

L'acide nitrique ordinaire n'agit pas sensiblement, l'acide fumant produit une effervescence très-vive; le produit final est de l'acide cholestérique.

Le cholestériline *a* se décompose par la fusion ; il fond environ vers 240°.

Cholestériline b. En versant de l'alcool dans la dissolution éthérée qui renferme les carbures *b* et *c*, tous les deux se précipitent sous forme de masse jaune résineuse, tandis que la cholestérine non-décomposée reste en dissolution. En abandonnant cette dissolution à une évaporation très-lente, le corps *b* se sépare d'abord en masse cristalline; le carbure *c* ne se sépare que plus tard sous forme résineuse.

On purifie le cholestériline *b* par des cristallisations réitérées dans l'éther.

Ce corps est insoluble dans l'eau, l'alcool en dissout des traces; l'éther chaud le dissout sans peine et l'abandonne en lamelles cristallines. Les huiles grasses et éthérées le dissolvent également à chaud.

Vers 255°, il fond en un liquide incolore qui, par le refroidissement, se prend en une masse cristalline rayonnée. Maintenu en fusion, il se décompose, jaunit, dégage des hydrogènes carbonés, et ne cristallise plus par le refroidissement.

Son action envers les acides est la même que celle du carbure *a;* avec l'acide sulfurique il forme une dissolution vert-émeraude par réflexion, et rouge foncé par transmission. L'eau décompose cette combinaison avec l'acide sulfurique.

Cholestériline c.—Nous avons vu qu'il ne se sépare de la dissolution éthérée qu'après que le corps *b* a déjà cristallisé ; on le purifie par des dissolutions répétées dans l'éther, suivies de précipitations par l'alcool. Les huiles grasses et essentielles le dissolvent sans peine.

Il est incristallisable ; il se comporte comme les précédents envers le chlore, l'acide nitrique et l'acide sulfurique ; et, comme eux, il est sans odeur et plus léger que l'eau.

En couches minces, il fond à 127°, et se prend en masse amorphe, transparente et friable, faiblement colorée. Soumis à la distillation sèche, il se transforme dans une huile essentielle à odeur aromatique.

306. — Mémoire sur les principes immédiats des végétaux, leur nature et la manière de les obtenir ; par M. Lebourdais (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 58).

L'auteur, qui s'est préoccupé beaucoup des objections que l'on pouvait faire à l'emploi des réactifs énergiques pour l'extraction des principes actifs des plantes, s'est servi de charbon animal lavé et traité par l'acide hydrochlorique.

Il en propose l'usage comme une méthode générale dont il a déjà fait l'application à la racine de columbo, aux bulbes de scille, aux feuilles de digitale, de houx, etc.

Voici, par exemple, comment procède M. Lebourdais : Dans une solution aqueuse d'extrait hydralcoolique de digitale, peu colorée, il verse de l'acétate de plomb, il filtre, puis agite la liqueur avec du noir animal. A ce contact, la liqueur perdit sa saveur ; le charbon fut alors lavé à l'eau distillée, séché à l'étuve, et traité par l'alcool bouillant. Celui-ci, évaporé au bain-marie, laissa précipiter une matière pulvérulente, qui, reprise par l'alcool, et abandonnée à une évaporation spontanée, a donné des cristaux de digitaline.

L'auteur agit de même à l'égard des infusions ou des décoctions de diverses plantes. Quelquefois, il supprime l'acétate de plomb ; mais, dans ce travail, l'extraction de ces divers principes est seule indiquée ; leur examen chimique reste à faire.

307. — Sur le thé et le café colorés artificiellement ; par M. Riegel (*Archiv der Pharmacie*, t. CIV, p. 284).

Il arrive parfois que le thé et le café produisent des symptômes

voisins d'un empoisonnement. Ces effets peuvent être dus, pour le thé, à un mélange de feuilles provenant d'un végétal différent de celui qui fournit cette substance; mais souvent aussi ils proviennent de substances minérales qui ont servi à colorer le thé et le café avariés.

C'est ainsi que M. Riegel a trouvé du plomb et du chrome dans les cendres d'un thé qui avait produit un malaise et des nausées.

On falsifie quelquefois le thé avec les feuilles de l'*épilobium angustifolium*. D'après l'auteur, cette substance ne renferme pas de théine; on peut donc appliquer, dans ce cas, le réactif que M. Stenhouse recommande comme caractéristique de la théine (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 436), qui consiste à faire bouillir, pendant quelques minutes, la substance qui paraît être de la théine avec 2-3 fois son poids d'acide nitrique, à évaporer à sec, et à chauffer le résidu avec de l'ammoniaque. S'il y a de la théine, il se produit une matière rouge analogue à la murexide.

308. — Sur un principe particulier de l'oenanthe fistuleuse; par M. Gerding (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIV, p. 175).

L'œnanthe fistuleuse renferme un principe narcotique reconnaissable par l'odeur dans le suc de la plante fraîche. M. Gerding a isolé cette substance de la manière suivante : On épuise la plante par de l'alcool à 80 pour 100 ; on précipite la chlorophylle par l'acétate de plomb; on élimine l'excès de ce dernier par l'hydrogène sulfuré, et on réduit la liqueur au huitième de son volume. A mesure que la concentration s'opère, il se dépose un corps résineux d'une saveur irritante et d'une odeur narcotique qui adhère fortement aux doigts.

L'eau froide est sans action; l'alcool froid en dissout fort peu; mais à 50° 12 parties d'alcool en dissolvent 1 ; il est insoluble dans les acides sulfurique et chlorhydrique, et soluble dans l'acide acétique; l'acide nitrique le détruit.

Ce corps, que M. Gerding appelle *résine œnanthique*, est azoté. Sa dissolution alcoolique produit, avec le bichlorure de platine, un précipité jaune cristallin ; le bichlorure de mercure le précipite en blanc; l'ammoniaque le précipite en flocons bruns; les acides sulfurique et chlorhydrique le précipitent en poudre brune.

L'ammoniaque produit, avec la dissolution acétique de cette résine, un précipité brun qui possède toutes les propriétés chimiques

de la résine œnanthique; mais il en diffère par les propriétés physiques.

10 kilogrammes d'œnanthe fistuleuse ont produit 4-5 grammes de résine pure.

L'auteur ajoute que cette substance est très-toxique. 5 centigrammes ont suffi pour déterminer le vomissement.

309. — Sur les feuilles de laurier-cerise; par M. Lepage (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XIV, p. 190).

Les principales conclusions auxquelles M. Lepage est arrivé sont les suivantes :

1° L'huile volatile et l'acide cyanhydrique préexistent en grande quantité dans les feuilles vertes de laurier-cerise; on peut facilement leur enlever ces deux produits au moyen de l'éther.

2° La dessiccation dissipe complétement l'huile volatile et l'acide hydrocyanique que renferment les feuilles à l'état récent, et conséquemment leur fait perdre leurs propriétés médicinales et toxiques.

3° Néanmoins on rencontre encore, dans ces feuilles sèches, un principe que l'eau froide est inapte à leur enlever, mais qu'elles cèdent à l'eau bouillante et encore mieux à l'alcool. Ce principe, mis en contact avec un lait d'amandes douces, se comporte comme le ferait une solution d'amygdaline.

Les eaux distillées de laurier-cerise et d'amandes amères, abandonnées au contact de l'air dans des vases à large ouverture, recouverts d'une simple feuille de papier, perdent, dans un temps donné, tout l'acide prussique et toute l'huile volatile qu'elles renferment. Ce temps est, pour l'eau d'amandes amères, d'un mois environ, et pour celle de laurier-cerise, qui est plus stable, de deux mois et demi à trois mois.

Dans les vases en vidange, mais parfaitement bouchés, les hydrolats de laurier-cerise et d'amandes amères s'altèrent également; mais quand le vase est de petite capacité, et qu'il n'est pas trop fréquemment débouché, c'est à peine si, au bout de quatre à cinq mois, ils ont perdu de leurs principes actifs.

Au bout d'un an, les hydrolats de laurier-cerise et d'amandes amères, conservés dans des flacons entièrement remplis et bouchés en verre, n'ont rien perdu de leurs principes actifs. Dans cette circonstance, de même que lorsqu'on les conserve dans des vases en

vidange, il y a toujours, au bout d'un certain laps de temps, dépôt d'un léger sédiment jaunâtre.

Enfin dans les eaux distillées de laurier-cerise et d'amandes amères altérées, on rencontre toujours un sel ammoniacal en petite quantité.

310. — Sur la racine de meum; par M. H. Reinsch (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XIII, p. 27).

L'auteur a séparé de la mannite de la racine de meum; la résine que contient cette racine a fourni par sa distillation avec de la potasse sèche, une huile jaunâtre, plus légère que l'eau, légèrement ammoniacale, mais qui, débarrassée de l'ammoniaque par l'acide sulfurique, rappelle l'essence de citron.

Cette résine fournit avec la potasse une combinaison cristallisée.

La distillation sèche donne plusieurs produits que M. Reinsch laisse indéterminés.

311. — Analyse des baies de la vigne sauvage (vitis sylvestris): par M. Riegel (*Archiv der Pharmacie*, t. CV, p. 150).

Les baies ont été recueillies au mois de novembre. M. Riegel y a trouvé de la chlorophylle, de la résine, de la matière colorante rouge, de la pectine, de la gomme, du sucre de raisin, de l'acide malique, de l'acide tartrique, de l'acide citrique, de la chaux et de la potasse; ces deux bases étaient très-peu abondantes, par conséquent le suc devait renfermer les acides à l'état libre, c'est ce qui explique sa couleur rouge.

Ce suc a une très-grande analogie avec celui de la viorne (*sambucus ebulus et nigra*) et avec celui des myrtilles (*vaccinium myrtillus*); cependant ils renferment beaucoup moins d'acide tartrique que le suc de la vigne sauvage.

312. — Examen chimique des feuilles de séné; par MM. Bley et Diesel (*Archiv der Pharmacie*, t. CV, p. 270).

MM. Bley et Diesel ont examiné deux qualités différentes de feuilles de séné, le séné d'Alexandrie et celui de Tinnevelly.

Ils n'ont pas pu en retirer d'huile essentielle. Sur 125 parties employées, ils ont trouvé

	Séné d'Alexandrie.	Séné de Tinnevelly.
Résidu fibreux et sels insolubles....	73 à 74	71 à 72
Pectine et matière gommeuse.....	27 à 28	24

Les deux espèces de feuilles renferment une résine soluble dans l'éther, et que les auteurs obtiennent en traitant l'extrait aqueux par l'alcool d'abord et le résidu alcoolique par l'éther.

Cette résine, qu'ils appellent *chrysorétine*, possède une saveur amère et une odeur de séné qui devient très-forte sous l'influence de la chaleur. Avec l'ammoniaque, elle forme une dissolution rouge; les acides la précipitent en flocons; c'est même de cette manière qu'on peut la purifier. Elle est précipitée par l'acétate de plomb basique et le protochlorure d'étain; le nitrate d'argent en est réduit.

L'acide nitrique la décompose incomplétement; l'acide sulfurique la détruit à chaud, à froid il ne l'attaque que faiblement.

Les deux espèces de séné examinées laissent, après incinération, 11, 12 pour 100 de cendres, formées de chlorure de potassium, de traces de chaux et de magnésie, de carbonate et de phosphate de chaux.

Les auteurs ont fait des expériences thérapeutiques sur les différents principes du séné. Ils sont arrivés à cette conclusion que l'odeur, la saveur, les réactions chimiques et les effets thérapeutiques du séné résultent des effets simultanés de la pectine, des pectates, de la résine et de la matière extractive.

313.— Sur le haschisch; par M. De Courtive (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XIII, p. 427).

Ce travail, plus particulièrement physiologique, comprend néanmoins quelques faits sur l'extraction des principes actifs du haschisch. Toute la partie chimique de cette thèse est trop imparfaitement élaborée pour que nous essayions d'en donner un résumé.

314. — Sur le gutta-percha; par M. Vogel fils (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XIII, p. 333).

Le gutta-percha se dissout en toute proportion dans le sulfure de carbone sans qu'il faille élever la température. Comme le sulfure de carbone s'évapore très-vite, il est facile de déposer une couche mince de gutta-percha à la surface de divers objets, d'où l'eau bouillante élimine ensuite le vernis sans difficulté.

M. Vogel propose l'application de cette propriété pour recouvrir les plaies par instrument tranchant, et les fruits pulpeux destinés aux collections d'histoire naturelle, pour rendre les papiers

grattés imperméables, et remplacer ainsi très-avantageusement la sandaraque pour fixer un vernis à la surface des dessins, etc.

315. — Examen analytique des bois de chêne employés dans la tonnellerie et de leur action sur les vins et les alcools ; par M. Fauré (*Journal de Pharmacie et de Chimie,* 3e série, t. XIII, p. 423).

Des expériences et des faits que contient son travail, l'auteur conclut :

1° Que les bois de merrain employés dans la tonnellerie contiennent tous les mêmes principes, mais que, dans chaque bois, les proportions de ces principes varient selon les lieux de production;

2° Que les principes solubles du bois de chêne peuvent influer d'une manière notable sur la qualité des liquides spiritueux qu'on y renferme, principalement sur les vins;

3° Que cette action est plus appréciable sur les vins blancs que sur les vins rouges, et beaucoup plus sur les crus légers et délicats que sur les vins colorés et corsés;

4° Que les bois d'Amérique et ceux du nord contiennent moins de principes solubles que ceux des autres provenances;

5° Que les merrains d'Amérique, de Dantzig et de Stettin sont ceux qui ont le moins d'action sur les spiritueux en général, et que, toutefois, les vins trouvent dans ces deux dernières espèces des éléments de conservation et de bonification ;

6° Que les alcalis exaltent la couleur et la solubilité de la matière extractive des bois de merrain; que les acides minéraux, au contraire, affaiblissent la couleur et la solubilité de ces principes.

M. Fauré a joint à son mémoire des tableaux indiquant : 1° la composition chimique des merrains; 2° les changements apparents opérés sur les vins blancs par leur macération sur les merrains pulvérisés; 3° les changements opérés sur les vins rouges, et 4° ceux opérés sur les alcools et les eaux-de-vie.

316. — Présence du cuivre dans les tourteaux de lin du commerce; par M. Schlossberger (*Journal für prakt. Chemie,* t. LXV, p. 377).

Depuis quelque temps on emploie, dans certaines contrées, les tourteaux de lin à la confection du pain. Il en est résulté des symptômes graves qui engagèrent M. Schlossberger à en rechercher

les causes. En analysant les cendres de ces tourteaux, ce chimiste y trouva une notable quantité de cuivre.

Ce métal cependant ne fait pas partie intégrante de la graine de lin; il provient des vases qui ont servi à exprimer cette substance; aussi, quand elle a été exprimée dans des vases en fer, elle fournit des cendres qui renferment beaucoup de fer et pas de cuivre.

317. — De la proportion d'eau et de ligneux contenue dans le blé et dans ses principaux produits; par M. Millon (*Extrait des mémoires de la Société des Sciences, de l'agriculture et des arts de Lille*).

Nous transcrivons la plus grande partie de ce travail, qui n'est qu'un résumé très-succinct des expériences relevées dans le mémoire.

« Le ligneux et l'eau constituent en définitive la somme des matériaux inertes que renferment les céréales. Quand on en a fait le compte, on connaît par différence la proportion vraie des principes assimilables.

« Il était impossible, dans cet examen, de ne pas faire intervenir, de temps à autre, le dosage de l'azote, du gluten, de la graisse, des sels, etc. J'ai fait ces analyses, lorsqu'il l'a fallu, pour développer les vues principales qui naissent de mes recherches, mais je n'ai pu faire de chacun de ces principes, de leurs variations et de leurs influences, l'étude qu'ils méritent et que je serais heureux de provoquer.

DE L'HYDRATATION.

Moyens employés pour déterminer l'eau des céréales et de leurs produits.

« Vauquelin desséchait les farines en les chauffant à une douce chaleur pendant 2 heures; c'était trop peu de temps et trop peu de chaleur. D'autres chimistes ont employé une température de +120°, ou bien de + 130°.

« Ces changements dans le mode opératoire empêchent absolument les résultats d'être comparables entre eux.

« Il faut tout fixer avec précision dans cette détermination de l'eau : le degré de chaleur qu'on applique aussi bien que la durée de celle-ci.

« De la farine de blé chauffée à 130° a perdu :

Après 5 heures.....	13,60	p. 100.
Après 10 heures.....	13,88	
Après 15 heures.....	14,16	
Après 20 heures.....	14,43	

« De sorte qu'après 20 heures d'expérience la perte ne semblait pas encore arrêtée ; elle était visiblement proportionnelle au temps.

« A + 150° la perte ne se fixe pas encore trop vite, mais elle tend à s'arrêter ou du moins se ralentit si fortement, qu'après 15 heures à + 150°, 9 heures de plus ou de moins donnent un changement à peine appréciable.

« Même farine que précédemment :

Perte à + 150° après 6 heures.....	15,08	p. 100.
» après 15 heures.....	15,41	
» après 24 heures.....	15,50	
» après 33 heures.....	15,60	

« Si l'on porte la température à + 180°, on observe une destruction lente de la farine par le concours de l'air et de la chaleur.

« Même farine :

Perte à + 180° après 5 heures.....	15,40	p. 100.
» après 10 heures.....	19,67	
» après 15 heures.....	20,80	

« La comparaison des pertes supportées par la farine à + 150° et à + 180° m'indiquait que la combustion de la farine par l'air ne devait commencer à + 180° qu'après 5 heures environ d'application de cette dernière température ; que si la combustion s'opère à + 150°, elle est si faible qu'elle ne détruit pas un millième de la substance en 9 heures de temps. J'en ai conclu que je trouverais entre ces deux limites 150 et 180, la température à laquelle la farine perdrait son eau aussi rapidement que possible, et cependant ne se réduirait pas appréciablement dans un espace de temps même assez prolongé, par une combustion lente.

« L'expérience a confirmé cette vue, et en maintenant la chaleur de 160° à 170° durant 5 ou 6 heures, j'ai obtenu des chiffres de

déshydratation identiques avec ceux qu'on obtient à + 150° en 15 heures ou bien à 180° en 5 heures.

« De sorte que je conclus qu'*on arrive à la déshydratation la plus complète et la plus rapide de la farine, en la chauffant de* 160° *à* 165° *durant* 5 *ou* 6 *heures.*

« J'ai répété les mêmes expériences sur les farines de pois, de féverolles, de maïs, de riz et de sarrasin; elles sont soumises à la même règle. Le blé et le son se trouvent dans le même cas, ainsi que la mie et la croûte de pain.

« On obtient toute la précision désirable en opérant sur 4 ou 5 grammes de matière : on les introduit dans un tube de verre à minces parois, et l'on tient celui-ci plongé dans un bain d'huile que l'on chauffe par une lampe à alcool ; on règle ensuite la température suivant les indications d'un thermomètre à mercure (1).

« A la suite de cette application de la chaleur, on observe que la farine a jauni ; quant au pain, il a pris dans sa masse une teinte rousse très-foncée, qui rappelle l'aspect de la croûte : mais son goût n'a rien d'empyreumatique ; loin de là, on y trouve une saveur particulière qui n'est pas désagréable.

Hydratation de farines.

« Après avoir déterminé rigoureusement les conditions de l'expérience, j'ai passé en revue un grand nombre de farines. Le fait qui m'a le plus frappé, c'est le peu d'écart qu'on observe entre les farines, sous le rapport de la quantité d'eau.

« Vingt-huit farines de première qualité que j'ai prises à la halle de Paris, le 25 septembre 1847, m'ont donné les nombres suivants :

		Eau p. 100.
1.	Farine (Destors, de Gonesse)	16,59
2.	» (Boulard frères, de Saint-Maur, près Paris)	14,68
3.	» de Champagne (messager de Troyes, Aube)	15,59
4.	» de Pontoise (Souchard, Truffaut)	16,59
5.	» de Vexin (Morand de Morine)	16,03
6.	» Roland, de Meaux	15,37
6 *bis*.	» Idem	15,89

(1) Les tubes de verre appliqués à cette opération sont très-usités dans les laboratoires. Leur diamètre est de 2 centimètres environ, et leur longueur de 18 à 20.

			Eau p. 100.
6 *ter.*	»	Idem	15,76
7.	»	Darbley	15,60
7 *bis.*	»	Darbley, pays de Brie	15,18
7 *ter.*	»	Idem	15,63
8.	»	de Brie (Venois, de Provins)	14,63
9.	»	Idem (Laperche, de Provins)	15,39
10.	»	Idem (Delarue, de Compan)	16,15
11.	»	de Normandie (Dectramoy, Eure)	16,27
12.	»	Idem (Morel, de Vernon)	16,16
13.	»	de Valensart (de Senlis)	15,50
14.	»	de Picardie (Fasquel, de Senlis)	15,84
15.	»	Idem (Queste père)	16,22
16.	»	Idem (Vallon, de Marolles, près de Villers-Cotterets)	14,77
17.	»	Idem (Nicolle, de Routigny)	16,68
17 *bis.*	»	Idem. id	14,99
17 *ter.*	»	Idem. id	15,72
18.	»	Idem de Maintenox (Barre-Pinard)	15,84
19.	»	de Beauce (Monnet, de Dreux)	15,76
20.	»	Idem (Jouguet, de Chartres)	15,96
21.	»	Idem (Massot, de Vinerville, près Chartres)	15,89
22.	»	Idem (Péan, de Châteaudun)	15,88
23.	»	d'Orléans (Doussaint-Péan)	15,40

« Dans ces farines de provenance assez diverse, le minimum d'eau est 14,63 pour 100 et le maximum 16,68. Ainsi, les termes extrêmes ne diffèrent entre eux que de 2 pour 100. Si l'on retranche les farines n°s 1, 2, 4, 8, 16, 17, 17 *bis*, on trouve que le minimum d'eau des vingt et une farines restantes est de 15,18, et le maximum 16,22 ; c'est-à-dire que toutes ces farines renferment une quantité d'eau presque pareille, puisqu'elles ne diffèrent que de 1 pour 100.

« C'est un fait très-important que cette conformité de l'hydratation des farines qui se versent à Paris, en suivant un rayon assez étendu dans les directions les plus opposées, le Vexin, la Beauce, la Brie, la Picardie, la Normandie et la Champagne. Cette conformité permet d'espérer que l'on connaîtra sans trop multiplier les expériences, le degré d'hydratation des blés récoltés dans la France entière ; elle prouve, en outre, que les considérations qui ont été présentées sur l'importance de la détermination de l'eau, dans l'évaluation annuelle de nos richesses en céréales, n'ont rien de factice ni d'exagéré : elles sont parfaitement conformes à la nature même des faits.

« Je n'ai pas eu à ma disposition les farines de la récolte de 1848 qu'on a déjà dû verser à Paris, et je n'ai que très-peu de faits à produire sur la comparaison de plusieurs récoltes consécutives. J'ai cependant recueilli plusieurs nombres sur des farines d'origine assez diverse :

		Eau p. 100.
1847.	Farine brute de blé tendre (Nord)	18,2
1848.	» id. id.	14,0
1848.	Autre farine id.	14,5
1846.	Farine brute de blé dur (Odessa)	14,2
1847.	» id. id.	16,4
1846.	» brute de blé tendre (Brie, de Champagne)	15,7
1847.	» id. id.	17,5
1846.	» brute de blé tendre exotique	14,3
1847.	» id.	16,4

« Ces variations sont petites, et il y a loin de là au minimum de 6 et au maximum de 25 qu'on trouve indiqués dans quelques ouvrages. Le minimum que j'observe est de 14,0 et le maximum de 18,2. Des comparaisons plus étendues me révéleront sans doute des différences plus considérables, mais jusqu'ici je suis disposé à mettre sur le compte de dosages insuffisants la proportion d'eau de 6,8 et même de 10 pour 100. Quant aux quantités d'eau qui atteindraient 20 et 25 pour 100, elles doivent caractériser des années pluvieuses au moment de la récolte, ou bien des localités exceptionnelles. Dans les années courantes et dans les circonstances habituelles, elles signalent certainement une addition d'eau coupable.

« La connaissance exacte et pour ainsi dire officielle du degré d'hydratation que présentent les farines suivant leur provenance, préviendra des fraudes très-dangereuses et fournira aux expertises une base qui, à cette heure, leur manque totalement.

Hydratation du blé et du son.

« On présumerait volontiers que l'hydratation du blé est la même que celle de la farine : il y a cependant une action de la meule qui est quelquefois marquée et qui tend à affaiblir dans la farine la proportion d'eau du blé.

« Des exemples de cette action ont été recueillis principalement au moulin du quai de Billy ; tout le système avait été démonté et soi-

gneusement nettoyé sous les yeux de M. Darblay lui-même, et la farine fut prise au milieu de la mouture de 50 hectolitres de blé.

	Eau p. 100.
Blé tendre indigène de 1847 (Brie et Champagne).....	18,6
Farine brute retirée du blé.....	17,5
Différence.....	1,1
Blé tendre exotique de 1846.....	16,5
Farine brute retirée du blé.....	15,7
Différence.....	0,8
Autre blé tendre exotique.....	15,06
Farine brute retirée du blé.....	14,02
Différence.....	1,4
Blé dur (Odessa, 1846).....	14,0
Farine brute retirée du blé.....	14,0
Différence.....	0,0
Blé dur (Odessa, 1847).....	16,4
Farine brute retirée du blé.....	16,0
Différence.....	0,4
Blé tendre indigène (Nord, 1847).....	18,6
Farine brute retirée du blé.....	18,2
Différence.....	0,4

« Cette perte d'eau est très-variable, puisqu'elle a été nulle dans un blé dur (Odessa, 1846), tandis qu'elle a atteint près de 1 et demi à l'égard d'un blé tendre exotique.

« Il faut attribuer cette déshydratation du moulin, d'une part à l'échauffement que la meule détermine dans la farine, et d'autre part, à l'hydratation élevée du blé, mais surtout à l'eau que le blé a pu prendre lorsqu'il a séjourné dans des lieux humides, ou peut-être même lorsqu'il a été mouillé. Le blé qui a été soumis à cette influence de l'humidité ou du mouillage devait contenir son excès d'eau à la périphérie des grains ; j'ai constaté qu'il en était ainsi par l'examen du son. Tandis que la farine brute donnait 15,7 pour 100 d'eau, le son retiré de cette même farine en contenait 16,3 : la fleur ne renfermait au contraire que 15,2.

« Si au contraire le son provient d'une farine très-hydratée, mais dont le blé n'a pas été humecté, l'hydratation est égale dans le son et dans la farine. La meule a agi sur toutes les parties du grain, sur le centre qui produit la fleur de farine comme sur l'épiderme qui produit le son. J'ai constaté cette disposition dans un blé indigène qui renfermait 18,6 pour 100 d'eau. La farine brute de ce blé a donné 17,6, et le son 17,8.

« Le blé dur d'Odessa hydraté à 14 pour 100 a donné la même proportion d'eau dans le blé, dans le son et dans la fleur.

« En résumé, un blé s'est-il imprégné d'eau, il perdra à la meule, et la fleur qu'on en retirera sera moins hydratée que le son.

« Le blé est-il fortement hydraté par l'eau de végétation seule, il perdra encore à la meule, mais le son et la fleur contiendront une proportion d'eau sensiblement égale.

« Enfin, dans le cas d'un blé sec et peu hydraté, le chiffre de l'eau sera le même dans le son, dans la fleur et dans le blé.

« Le dosage de l'eau donne ici des indications d'une délicatesse extrême, qui échappent à tout autre mode d'investigation.

« On comprend combien ces faits sont importants pour le meunier qui se paye souvent en retenant sur la farine quelques centièmes du poids du blé. Il peut perdre, dans son ignorance des phénomènes de l'hydratation, une partie de son bénéfice légitime. Il peut au contraire, en mouillant le blé, augmenter illicitement le gain que le propriétaire est disposé à lui accorder.

« Une détermination d'eau préviendrait toute erreur et toute manœuvre au préjudice de l'une et l'autre partie.

« Il serait inutile de représenter, au sujet de l'achat du blé, l'importance de contrôler la quantité d'eau ; l'intérêt est le même que pour l'achat des farines ; mais l'intérêt redouble lorsqu'il s'agit des approvisionnements. La conservation du blé, en effet, est sous la dépendance de son hydratation ; un blé sec se conserve des siècles ; un blé chargé d'eau est exposé à de nombreuses avaries dans l'année même de sa récolte ; ces faits sont notoires. Reste à savoir exactement à quel degré d'hydratation la conservation devient possible.

« A côté de cette question capitale de l'altération du blé se trouve la question des déchets réguliers. C'est là une source de contestations délicates pour les administrations qui ont à surveiller de grands magasins. Tous les blés perdent-ils au grenier ? Cette perte est-elle considérable ? On n'en possède jusqu'ici aucune évaluation certaine ; on pressent de grandes variations dans le déchet, suivant la nature des blés, suivant la période de l'année qu'ils traversent, suivant le lieu où ils sont emmagasinés, suivant l'aération du lieu, suivant un pelletage plus ou moins fréquent et quelques autres conditions secondaires ; mais si nombreuses que soient ces circonstances, il sera facile maintenant de les suivre l'analyse en main, et deux ou

trois années de dispositions combinées et calculées d'avance jetteront une lumière très-satisfaisante sur ce sujet plein d'obscurité.

Hydratation du pain.

« Il est facile de déshydrater un fragment de pain, soit de la mie, soit de la croûte. Mais il est impossible de calculer sur la quantité d'eau de ce fragment, qui pèse 5 ou 6 grammes, le degré d'hydratation d'un pain tout entier. C'est cependant cette dernière hydratation qu'il faut connaître. Partout où l'on tend à introduire de l'économie et de la surveillance dans la fabrication du pain, on se pose ce problème : *Combien un poids connu de farine, soit un quintal métrique, peut-il fournir de kilogrammes de pain?* Deux farines inégalement hydratées ne peuvent pas rendre un même poids de pain lorsqu'elles sont soumises au même travail de panification, et deux farines semblables atteindront des rendements inégaux, suivant la quantité d'eau qui aura été incorporée au pain. Dans le régime actuel de la taxe et de même dans les manutentions militaires, le degré d'hydratation du pain serait le premier point à régler; un boulanger qui donne un poids d'eau à la place d'un poids de pain frappe toujours la bourse du consommateur, il frappe la bourse et la santé lorsque le consommateur est pauvre et qu'il ne mange pas du pain à son appétit. 5 pour 100 d'eau de plus ajoutés chaque jour au pain représentent, à la fin de l'année, une disette de 18 jours, et peuvent changer pour l'ouvrier malheureux une année d'abondance en une année de privations.

« Il n'y a pas à nier ces calculs et leur conclusion. Si l'on affirme que 5, 6, 7 et 8 pour 100 d'eau en plus, qui changent à peine les qualités extérieures du pain, sont aussi inaperçues par nos organes et ne peuvent à la longue y porter aucune atteinte, il faut déclarer du même coup que la disette des récoltes n'existe jamais que dans les esprits, que pour combler un déficit de 18, 20, 25 et même 30 jours, ce qui dépasse les limites de nos récoltes les plus stériles, il suffira de prescrire aux boulangers de mettre, en ces années de détresse, 5, 6, 7 ou 8 pour 100 d'eau de plus dans leurs produits. Ce n'est pas que cette tolérance dans l'addition d'eau ne puisse venir en aide aux moments de rareté des céréales, à peu près comme la réduction de la ration à bord des navires à court de provisions; mais pour tirer parti de ces faits d'hydratation dans la crise de nos subsistances, il faudrait que l'hydratation du pain fût soumise à des

règlements et devînt l'article essentiel de la police alimentaire. Ces considérations redoublèrent mon désir d'appliquer à la déshydratation du pain des moyens aussi simples que ceux que j'ai indiqués pour le blé et la farine.

« J'ai d'abord constaté qu'il n'y a aucun parti à tirer de l'hydratation d'une portion de la mie et de la croûte; en prenant 5 ou 6 grammes de l'une et de l'autre à différentes régions du pain, on obtient des variations énormes.

« Ainsi, en examinant différents pains très-rapprochés l'un de l'autre par l'hydratation de la masse totale, j'ai constaté pour la croûte de chacun d'eux des nombres qui sont dans une grande divergence.

« On peut en juger par le tableau suivant, dont les analyses ont été fournies par un pain blanc de première qualité :

		Eau p. 100.		Eau p. 100.
Nos 1.	Croûte supérieure	20,75	Le pain tout entier	34,98
2.	id.	23,92	id.	36,65
3.	id.	22,71	id.	36,54
4.	id.	21,57	id.	38,74
5.	id.	23,69	id.	36,72
6.	id.	17,31	id.	34,51
7.	id.	14,26	id.	34,05
8.	id.	17,04	id.	35,09
9.	id.	19,65	id.	39,52
	Croûte inférieure	23,31		

« L'hydratation de la mie ne s'accorde guère mieux avec celle du pain; ainsi, pour les mêmes pains que ci-dessus, j'ai obtenu :

		Eau p. 100.
Nos 1.	Mie du centre.....	46,69
2.	id.	39,82
3.	id.	42,49
4.	id.	46,00
5.	id.	43,22
6.	id.	44,55
7.	id.	45,04
8.	id.	43,21
9.	id.	44,09

« L'idée d'agir sur un pain entier est très-naturelle; mais la dessic-

cation d'un pain de deux ou trois livres est une opération embarrassante. Avec des étuves de construction appropriée, on se tire d'affaire; le pain entier divisé en petits morceaux se déshydrate aussi complétement qu'un échantillon de farine ou de blé du poids de 5 grammes.

« J'ai cherché à éviter ces constructions d'étuve et à réduire le pain mis en expérience à un poids qui permît de faire usage d'un appareil simple et facile à transporter. Lorsque le pain est de forme régulière, comme un pain de munition, on parvient à représenter exactement la masse, en prélevant un morceau de 100 à 150 grammes. On coupe ce morceau en dessinant aussi exactement que possible un segment de cercle à angle très-aigu qui se dirige du centre du pain vers sa circonférence. Je choisis de cette façon deux morceaux à peu près égaux, que j'introduis dans deux flacons de verre mince, aplatis sur une de leurs faces de manière à s'accoler facilement l'un à l'autre. Les flacons sont introduits et fixés dans un cylindre de cuivre qui a 18 centimètres de diamètre et 20 centimètres de hauteur. Ce cylindre est ensuite rempli d'huile et supporté par un autre cylindre de tôle, haut de 27 à 28 centimètres et large de 24, qui fait office de réchaud. On introduit en effet par l'un des côtés du cylindre de tôle où l'on a ménagé une ouverture convenable, une lampe à alcool à mèche circulaire, dont le réservoir reste hors du réchaud. Tout ce système arrive facilement à une température de 165°. On fixe la hauteur de la mèche dès qu'on est arrivé à ce degré qu'il ne faut pas dépasser et, à la suite de trois ou quatre expériences, on peut régler si bien la quantité d'alcool à introduire dans la lampe, qu'il suffit, dans les opérations suivantes, d'amener la température du bain d'huile à 165°. On se dispense alors de toute surveillance, car la lampe en s'éteignant d'elle-même faute d'alcool, arrête la chaleur au bout du temps voulu. Il serait facile de remplacer la lampe à alcool par un bec de gaz; mais cet emploi du gaz, qu'il est désirable d'introduire dans nos laboratoires et même dans quelques usages domestiques, n'a pas encore pénétré en France.

« Le cylindre de cuivre, faisant office de bain d'huile, portera à son pourtour cinq ou six douilles destinées à recevoir, l'une un thermomètre, les autres des tubes de verre contenant des échantillons de farine ou de blé qui se déshydrateront en même temps que le pain (1).

(1) M. Peleuil, fabricant d'instruments, rue du Pont-de-Lodi, à Paris, a exécuté avec soin l'appareil que je décris.

« Des expériences réitérées m'ont fait acquérir la certitude qu'il est facile de déterminer très-exactement l'eau que renferme le pain de munition. En employant l'appareil précédent, 100 ou 150 grammes de pain se déshydratent tout aussi vite et aussi complètement que 4 ou 5 grammes de blé ou de farine.

« Avant d'appliquer ces résultats de la déshydratation au contrôle du rendement d'une farine, je devais me demander si la chaleur, en enlevant de l'eau à la farine et au pain, laissait de part et d'autre la même substance intacte. Les principes de la farine, transformés par la panification, auraient pu perdre à l'état d'eau une partie de leurs éléments qui seraient au contraire retenus dans la farine elle-même. On a si souvent parlé de production d'alcool dans la fermentation panaire, que je m'attendais encore à un déchet notable dans la matière sèche. Mais il n'en est rien. La portion de farine qui se transforme en acide carbonique est tellement petite qu'elle ne dépasse pas, à coup sûr, quelques millièmes. J'en ai acquis la preuve dans une série d'expériences exécutées parallèlement à des expériences de manutention. J'ai supposé la matière alimentaire intacte, et déterminant d'une part l'eau de la farine, d'autre part l'eau du pain, je calculai sur ces deux données ce que 100 kilog. de la farine employée avaient dû fournir en kilog. de pain fabriqué. On établissait le rendement réel à la manutention, et les nombres que me fournissait l'expérience du laboratoire concordaient toujours d'une manière satisfaisante avec les nombres de la boulangerie. Ces rapports ont été constatés dans neuf expériences que je consigne : la farine employée était blutée tantôt à 10, tantôt à 15.

	Rendement en pain calculé pour 100 kil. de farine.	Rendement obtenu pour 100 kil. de farine.
Nos 1.	136 kil.	135 kil.
2.	137	137
3.	131,5	132
4.	136	134,5
5.	133	133
6.	134,5	133
7.	135	134
8.	137	137,5
9.	133	134

« L'hydratation a varié dans les pains précédents de 36,5 à 40 pour 100, mais j'ai eu lieu d'examiner du pain militaire de bonne qualité, en apparence du moins, qui contenait 42 et 43 pour 100 d'eau.

« Les neuf expériences, comprises dans le tableau précédent, suffisent-elles pour déclarer qu'on peut désormais connaître, sur un échantillon de farine, ce qu'elle doit fournir de pain, à un degré déterminé d'hydratation ? Le principe est rigoureusement vrai, j'en ai la conviction ; on en aura l'application et le profit dès qu'on sera bien décidé à le faire intervenir comme contrôle dans les grandes gestions. Il deviendra aussi, un jour ou l'autre, la base principale de la taxe du pain. Cependant, je ne me dissimule pas que les expériences que j'ai produites sont encore trop restreintes ; elles devront être suivies sur une série plus étendue ; il faut régulariser la cuisson du pain, préciser toutes les conditions du ressuage, insister sur le choix de l'échantillon et sur les moindres détails de l'expérience. Il faut que ces faits d'hydratation, qui sont à cette heure la propriété exclusive du laboratoire, deviennent si simples, si faciles à observer, si constants, si évidents, que les fabricants honnêtes, au lieu de s'en effrayer, soient heureux de les voir convertis en formules administratives et en articles de police.

« Je termine ces considérations en construisant deux tableaux qui montrent combien il est injuste, dans l'évaluation du rendement et dans la fixation de la taxe, de ne pas tenir compte de l'eau contenue dans la farine et dans le pain.

« Le tableau n° 1 indique ce que 100 kilog. de farine rendent en kilog. de pain, suivant que la farine contient 14, 15, 16, 17, 18 et 19 pour 100 d'eau, et suivant que le pain fabriqué en renferme 36, 37, 38, 39, 40, 41 et 42 pour 100.

TABLEAU N° 1.

100 *kilog. de farine rendent en pain :*

FARINE.	PAIN à 36 °/o d'eau.	PAIN à 37 °/o d'eau.	PAIN à 38 °/o d'eau.	PAIN à 39 °/o d'eau.	PAIN à 40 °/o d'eau.	PAIN à 41 °/o d'eau.	PAIN à 42 °/o d'eau.
A 14 °/o d'eau	134k. 3	136k. 5	138k. 7	140k. 9	143k. 3	145k. 7	148k. 2
A 15 °/o d'eau	132 8	134 9	137 0	139 3	141 6	144 0	146 5
A 16 °/o d'eau	131 2	133 3	135 4	137 7	140 0	142 4	145 0
A 17 °/o d'eau	129 6	131 7	133 7	136 1	138 3	140 7	143 4
A 18 °/o d'eau	128 1	130 1	132 1	134 5	136 7	139 1	141 8
A 19 °/o d'eau	126 5	128 5	130 5	132 9	134 0	137 5	140 0

« On voit, d'après ce tableau, que 100 kilog. de farine rendront depuis 126^{k},5 de pain jusqu'à 148^{k},2. Il suffira que la proportion d'eau varie de 6 pour 100 dans la farine, et de 7 pour 100 dans le pain; ce sont des variations très-admissibles.

« Le tableau N° 2 offre le même calcul appliqué au rendement de 99 kilog. de farine en rations de 750 grammes.

TABLEAU N° 2.

99 *kilog. de farine rendent en rations de* 750 *grammes :*

FARINE.	PAIN à 37 °/o d'eau.	PAIN à 38 °/o d'eau.	PAIN à 39 °/o d'eau.	PAIN à 40 °/o d'eau.	PAIN à 41 °/o d'eau.	PAIN à 42 °/o d'eau.
A 14 °/o d'eau.....	180,2	183,1	186,1	189,2	192,4	195,7
A 15 °/o d'eau.....	178,1	180,9	183,9	187,0	190,1	193,4
A 16 °/o d'eau.....	176,0	178,8	181,7	184,7	187,9	191,1
A 17 °/o d'eau.....	173,9	176,7	179,6	182,5	185,7	188,9
A 18 °/o d'eau.....	171,8	174,5	177,4	180,3	183,4	186,6
A 19 °/o d'eau.....	169,7	172,4	175,2	178,2	181,2	184,3

« Ainsi, dans les manutentions militaires, le rendement de 99 kilog.

de farine peut osciller entre 169,7 rations et 195,7. Ces deux chiffres extrêmes dispensent de toute réflexion.

DU LIGNEUX CONTENU DANS LE BLÉ.

« L'enveloppe corticale des grains de blé est formée par du ligneux auquel adhèrent si fortement les autres principes assimilables qu'aucun moyen mécanique ne saurait les en isoler. Le son qu'on rejette dans cette intention entraîne toujours avec lui de la matière amilacée qui blanchit une des faces de la pellicule et qu'on détache par de simples lavages à l'eau froide.

« Comme le ligneux ne se digère pas, on fait le sacrifice de la substance nutritive qui lui est adhérente, afin d'alléger l'intestin d'une manière inerte. On prélève ainsi une quantité de son qui est de 15 à 20 et même 25 pour 100 du poids de la farine brute.

« Cette élimination du son, désignée sous le nom de blutage, cause une perte considérable dans les richesses de nos céréales; le son est en effet, comparativement au blé, d'une valeur minime. Il est devenu impropre à la nourriture de l'homme et ne peut plus servir qu'à celle des bestiaux. Il s'ensuit que plus une farine est blutée, plus son prix s'élève : le prix du pain s'accroît d'autant. On conçoit donc que partout où l'on vise à fabriquer le pain économiquement on s'efforce de réduire le taux du blutage; c'est ainsi que, dans les manutentions militaires, la farine de blé tendre est blutée à 15 pour 100 et celle de blé dur à 5 pour 100. Dans plusieurs localités le pain de qualité inférieure se taxe également sur un blutage dont le taux est plus ou moins fort.

« Cette pratique est bonne si le son doit vraiment être rejeté, mais encore demanderait-elle une surveillance active. Il faudrait que le blutage se fît loyalement au taux voulu ; mais comment s'en assurer ? comment découvrir dans le pain fabriqué la quantité de son extraite de la farine brute ? Les blés d'ailleurs renferment des proportions de son si différentes, qu'ici un blutage de 10 pour 100 laisse autant de son dans la farine que là un blutage de 5 pour 100.

« C'est en cherchant à résoudre ces difficultés (1) que j'ai constaté un fait qui change entièrement la face du problème.

(1) Lorsqu'on possède en même temps un échantillon de la farine brute et un échantillon de la farine blutée qui en provient, il est facile de s'assurer qu'on a retiré 5, 10 ou 15 pour 100 de son ; on fait passer pour cela l'une et

« J'ai reconnu qu'on s'exagérait beaucoup la proportion de ligneux que renferme le blé. L'idée générale qui semble avoir, jusqu'à ce jour, dirigé les opérations du blutage, attribue au blé une quantité de cellulose si forte, qu'il faut à tout prix l'éloigner pour rehausser la qualité du pain ; mais quand on recherche les faits positifs sur lesquels cette croyance repose, on n'en trouve réellement pas d'une autorité suffisante.

« L'excellent ouvrage de M. Boussingault est le seul où j'ai vu un dosage authentique du ligneux ; il l'évalue à 7, 5 pour 100 du poids du blé. Il est vrai que j'ai trouvé sur ce point des témoignages très-contradictoires ; mais celui de M. Boussingault, que je cite, a seul un caractère d'autorité.

« J'ai pu omettre, par ignorance, quelques sources, mais je crois que les chimistes affirmeront avec moi, que cette donnée importante n'a pas encore pris rang parmi les faits classiques (1). Au reste il est de toute évidence que, si cette donnée existe quelque part, elle n'a réagi en aucune manière sur nos usages domestiques, qui sont réglés en vue d'une proportion forte de ligneux et de matière inerte dans la farine brute. Une seule analyse, celle de M. Boussingault, ne pouvait pas suffire, et la preuve, c'est qu'en analysant les blés de la nature la plus diverse, j'ai obtenu des résultats qui s'éloignent beaucoup de 7, 5 pour 100. La proportion la plus forte de ligneux que j'ai trouvée dans les farines de blé tendre indigène ne dépasse pas 2,38 pour 100, et le blé dur ne m'a donné que 1,25.

« Je consigne de suite les nombres de l'expérience :

l'autre farine par un blutoir de petite dimension, et l'on pèse le son que l'on retire de chaque côté. La différence des poids exprime très-exactement le degré du blutage ; j'en ai fait l'expérience sur un petit blutoir long de 64 centimètres, il fournissait exactement les mêmes résultats qu'un blutoir long de 1 mètre 45 centimètres. Mais si le son avait été remoulu et remis dans la farine, la fraude échapperait encore à ce moyen mécanique ; il faut alors recourir aux méthodes chimiques que je fais connaître plus loin.

(1) Je ne crois pas devoir discuter, si récentes qu'elles soient, des assertions (*Annales d'hygiène publique*, t III, p. 59), où l'on trouve que le son contient 0,0 gluten, et 63,25 pour 100 de son absolu. Ce sont des mots vides de sens unis à de monstrueuses erreurs.

	Poids de la farine brute. gr.	Poids du ligneux.	Pour 100.
Blé dur (Odessa, 1847).....	10,0	0,125	1,25
1° Blé tendre exotique (1847).....	10,0	0,155	1,55
2° id. id. (1847)	10,0	0,158	1,58
Blé tendre indigène, 1847 (Nord).....	25,0	0,643	2,38
1° Blé tendre indigène, 1848 (Nord).....	20,0	0,449	2,24
2° » id	20,0	0,459	2,28
Autre blé tendre indigène, 1848 (Nord).	25,0	0,379	1,51

« Le procédé que j'ai mis en usage est de la plus grande simplicité : il consiste à traiter successivement la farine par une eau acidulée et par une eau alcaline.

« Je pèse 20 à 25 grammes de farine brute, que j'introduis dans un ballon de verre d'une capacité de 1 litre et demi à 2 litres, puis j'introduis 140 à 150 centimètres cubes d'une eau acidule qui renferme :

Eau distillée.....	20
Acide hydrochlorique fumant.....	1

« Je porte l'eau acidule à l'ébullition durant 15 à 20 minutes, j'ajoute un demi-litre d'eau distillée, et, au bout de quelques instants, je décante celle-ci sur un filtre destiné à recueillir le ligneux ; après quatre ou cinq additions d'eau, on jette le ligneux lui-même sur le filtre ; on le rassemble avec une pissette au fond du filtre, on le lave jusqu'à ce que l'eau de lavage soit sans action sur le papier de tournesol ; on laisse égoutter le filtre durant 1 heure ou 2, et tandis qu'il est encore humide on détache le ligneux avec soin, on l'introduit une seconde fois dans le ballon déjà employé et l'on verse sur lui une lessive qui contient :

Eau distillée.....	10
Potasse caustique.....	1

« On répète l'ébullition en présence de la liqueur alcaline durant 15 à 20 minutes et l'on procède au lavage comme pour l'eau acidulée. On termine ce lavage par l'emploi d'une eau faiblement acidulée qui doit être enlevée elle-même jusqu'à ce que toute action disparaisse au papier de tournesol. Le ligneux détaché une seconde

fois du filtre est desséché au bain-marie, puis au bain d'huile à + 120°, où il est maintenu durant 3 heures.

« Après ces deux traitements le ligneux est d'un blanc grisâtre, si les lavages ont été suffisamment prolongés. Dans le cas contraire, il serait gris ou même brun, et son dosage, très-inexact, donnerait un chiffre beaucoup trop élevé. C'est un inconvénient que je n'ai évité qu'après une certaine étude du procédé. La farine brute fournit un ligneux d'une blancheur éblouissante, en jetant celui-ci dans un flacon de chlore tant après l'action de la lessive acide qu'après celle de la lessive alcaline; on a soin d'éloigner préalablement cette dernière par des lavages.

« Cette action du chlore détruit certainement jusqu'à la dernière trace de matière incrustante, mais je ne suis pas sûr qu'elle n'endommage pas le ligneux lui-même.

« Voici quelques nombres qui permettront de suivre cette action du chlore sur le son que j'ai préféré à la farine, parce qu'il rend les différences plus marquées :

« Son d'un blé tendre de première qualité, 1848; dosage du ligneux par les lessives acidules et alcalines, sans chlore :

Poids du son.	Poids du ligneux.
10gr,0.	0gr,872.

« Même son; même traitement que ci-dessus et, de plus, action d'un flacon de chlore d'un litre, à froid :

Poids du son.	Poids du ligneux.
10gr,0.	0gr,817.

« Même son; traitement par les lessives acidules et alcalines; action d'un flacon de chlore maintenu à + 100° :

Poids du son.	Poids du ligneux.
10gr,0.	0gr,720.

« Même son, traitement par les lessives acidules et alcalines; double traitement par le chlore :

Poids du son.	Poids du ligneux.
10gr,0.	0gr,704.

« Je ferai remarquer encore que ce n'est pas sans de nombreux

tâtonnements que je me suis arrêté au procédé qui vient d'être décrit pour le dosage du ligneux.

« Ainsi, il est impossible d'employer un acide plus concentré que celui que j'indique, sans s'exposer à convertir le ligneux et le sucre en produits humiques qui gâtent toute l'opération ; l'acide plus dilué agit moins vite et donne une liqueur moins facile à filtrer.

« Quant au degré de la lessive alcaline, il a une grande influence sur le poids du ligneux obtenu ; cependant ces variations ne changent rien à l'idée générale qui résulte des expériences précédentes. On reconnaît que, dans tous les cas, la proportion du ligneux est très-faible. Ainsi le même son a supporté les traitements suivants :

1er traitement.

Acide hydrochlorique composé de :

Eau	40
Acide fumant	1

Lessive alcaline composée de :

Eau	40
Potasse	1

Son, 10 grammes ; — ligneux obtenu, 1° 0,968
2° 0,955

2e traitement.

Acide hydrochlorique composé de :

Eau	20
Acide fumant	1

Lessive alcaline composée de :

Eau	20
Potasse	1

Son, 10 grammes ; — ligneux obtenu, 0,806

3e traitement.

Acide hydrochlorique composé de :

Eau	20
Acide fumant	1

Lessive alcaline composée de :

Eau..... 10
Potasse..... 1
Son, 10 grammes; — ligneux obtenu, 0,753

4e traitement.

Acide hydrochlorique composé de :

Eau..... 20
Acide fumant..... 1

Lessive alcaline composée de :

Eau..... 5
Potasse..... 1
Son, 10 grammes; — ligneux obtenu, 0,673

« J'ai employé toujours 140 centimètres cubes de la liqueur acide et de la liqueur alcaline : l'ébullition a duré le même temps.

« Quelle que soit la discussion qu'on élève sur le mode de dosage qui a été appliqué au ligneux, la proportion de celui-ci reste très-faible.

« On doit tirer comme première conséquence de cette minime proportion du ligneux, que ce n'est pas elle qui autorise le prélèvement de 15, 20 et 25 pour 100 sur la masse alimentaire du blé. On ne peut pas, pour quelques millièmes de matière inerte, sacrifier un poids aussi considérable de la substance qui représente le premier aliment de l'homme.

« Il fallait rechercher, dans les autres principes entraînés par le blutage, la cause d'une élimination aussi onéreuse. Je me suis donc demandé avec curiosité quelle était la composition du son.

« Le ligneux a été dosé avant tout, sa proportion a été petite comme le faisait pressentir la composition de la farine elle-même. Le procédé d'analyse a été le même que pour la farine; il suffit, dans ce dosage, d'employer 10 grammes de son.

« Son provenant du mélange de trois espèces de blé (blé tendre indigène, blé tendre exotique et blé dur) :

	Son employé.	Ligneux.
1°	10 grammes.....	1gr,023
2°	Id.....	1gr,135
3°	Id.....	1gr,100

« Son provenant d'un blé tendre indigène, bluté à 18 p. 100.

Son employé.	Ligneux obtenu.
1° 10 grammes	0gr,968
2° Idem	0gr,987

« Son provenant d'un autre blé tendre indigène bluté à 19 p. 100.

Son employé.	Ligneux obtenu.
10 grammes	0gr,872

« Autre son provenant d'un blé tendre indigène bluté à 17 p. 100.

Son employé.	Ligneux obtenu.
10 grammes	0gr,753

« Ainsi le son contenait de 7,5 à 10 pour 100 de ligneux.

« Je passai ensuite au dosage de l'azote, en employant le son indiqué ci-dessus et provenant d'un blé tendre indigène bluté à 18 pour 100.

Son.

1re analyse. — Substance employée..... 2gr,015

Azote, 2,42 pour 100.

« Ce qui représente 15,1 pour 100 de gluten ou de matière *albumineuse*.

2e analyse. — Substance..... 1gr,127

Azote, 2,35 pour 100; en gluten, 14,68.

« Il était intéressant de mettre en regard de cette proportion d'azote du son, celle qui existait dans la farine brute et dans la fleur de farine de même blé.

Farine brute.

1re analyse. — Substance employée..... 1gr,773

Azote, 2,00 pour 100; en gluten, 12,48.

2e analyse. — Substance employée..... 2gr,001

Azote, 2,00 pour 100; en gluten, 12,48.

Fleur de farine.

Substance employée..... 1gr,732

Azote, 1,02 pour 100; en gluten, 12 pour 100 (1).

(1) Le dosage direct du gluten contenu dans la fleur de farine m'a donné 10,7 pour 100; reste 1,3 pour 100 d'albumine dont il était facile de reconnaître la présence, bien que la quantité en fût très petite, dans les eaux de lavage.

« La fleur de farine a une composition trop rapprochée de celle de la fleur brute, 2,00 pour 100 d'azote et 1,92, pour que l'analyse permette d'établir une distinction.

« Mais, entre le son et la farine brute, la différence est palpable.

« Le son renferme en moyenne 2,38 pour 100 d'azote, et la farine 2,00 : en évaluant cet azote comme matière albuminoïde, on obtient, pour la farine brute, 12,48, et pour le son, 14,9.

« Ainsi le son est incontestablement plus azoté que la farine brute.

« Déjà, dans l'analyse de M. Boussingault que j'ai citée, on trouve que le son renferme 20 pour 100 de gluten ; la farine brute, 13,4, et le blé, 14,3. J'ai été heureux de voir ici mes résultats conformes aux siens.

« Cependant, j'ai cru qu'il ne suffisait pas de trouver une plus grande proportion d'azote dans le son, pour conclure qu'il renfermait réellement plus de matière albuminoïde. Cet azote pouvait s'y trouver sous une autre forme non assimilable.

« J'ai versé, sur 20 grammes de son, 130 grammes d'acide acétique dilué, d'une densité de 1,0267 à + 15°. Le mélange, introduit dans un flacon bouché, a été agité fréquemment durant 24 heures ; au bout de ce temps, le liquide a été exprimé, filtré, et j'en ai pris de nouveau la densité. 20 grammes de la farine brute, qui avait produit le son précédent, ont été traités exactement de la même façon. L'acide devait, en dissolvant le gluten de part et d'autre, acquérir une densité sensiblement proportionnelle à la quantité qu'il en aurait dissoute.

« Il se trouva que l'acide acétique mis en contact du son, avait acquis une densité de 1,0394 : celui qui avait eu le contact de la farine brute ne pesait que 1,0352.

« Cette expérience confirmait la présence d'une plus grande quantité de gluten dans le son, et j'ajouterai que le gluten a pu être extrait en nature par la saturation de l'acide acétique qui avait digéré sur le son.

« L'alcool à 34° B. donne aussi une quantité considérable d'extrait en agissant à chaud sur le son ; j'en ai obtenu jusqu'à 7,5 pour 100 ; tandis que la fleur de farine traitée de même, n'a donné que 2,9 pour 100. L'extrait du son est sensiblement azoté et contient plus du quart de son poids de glutine.

« Le dosage de la matière grasse a fourni encore une comparaison à l'avantage du son ; 30 grammes de farine brute, épuisés par

l'éther dans un appareil à déplacement, ont fourni un résidu de 0gr,518, soit 1,73 pour 100 ; le même poids de son a laissé 1gr,092, soit 3,64 pour 100. Le son contient donc ici deux fois plus de matière grasse que la farine brute.

« Pour compléter l'examen analytique du son, j'ai déterminé en bloc les principes hydrocarbonés autres que le ligneux, à savoir : l'amidon, la dextrine et le glucose.

« Il est facile d'extraire du son, des grains de fécule parfaitement définis, de la gomme, ne fournissant pas d'acide mucique, et aussi un sucre d'une saveur très-franche. Mais il serait fort difficile de doser rigoureusement ces trois principes. L'amidon, par exemple, est tellement incrusté dans l'épiderme du blé que non-seulement on ne l'enlève pas par des lavages à l'eau froide sur un tamis très-fin, mais que l'eau bouillante elle-même y laisse encore de petits agrégats amylacés qu'on retrouve par l'iode sur le champ du microscope ; il y a des difficultés d'un autre ordre pour la dextrine et le sucre. J'ai donc dosé ces principes tous trois ensemble et approximativement, en employant le procédé de M. Barreswil. Le son a été pesé, mis en ébullition avec de l'acide hydrochlorique affaibli : la liqueur acide a été saturée par un excès de potasse caustique, puis mesurée, filtrée et versée peu à peu dans la solution potassique de tartrate de cuivre. J'ai constaté ainsi que le son, dont je suivais l'analyse, contenait environ 50 pour 100 d'amidon, de dextrine et de sucre.

« J'aurais voulu déterminer la nature du sucre ; mais cette recherche offre des obstacles. Le son ne contient pas plus de 2 pour 100 de sucre, et l'extrait alcoolique le donne mélangé de glutine, de matière grasse et d'une quantité sensible et très-reconnaissable de sucre de réglisse ; après en avoir purifié quelques grammes, j'ai reconnu qu'il n'agissait pas sur la solution potassique de tartrate de cuivre : il la réduit très-bien, au contraire, si on l'a fait bouillir un instant en présence d'un acide. Ce sucre dévie en outre la lumière polarisée à droite, et, après l'action des acides, la dévie à gauche.

« Par conséquent, le sucre de son a les caractères optiques et chimiques du sucre de canne, mais il ne m'a pas été possible de le faire cristalliser.

« La proportion des sels diffère énormément de celle qui s'observe dans les farines; deux expériences m'ont fourni les résultats suivants :

	Gr.			P. 100.
1° Son....	3,477	Cendres....	0,202	[illegible]
(1) 2° Son....	4,954	Cendres....	0,284	5,63

« De sorte qu'en résumant les nombres fournis par l'expérience, je trouve que la composition du son provenant d'un blé tendre indigène récolté en 1848 (Nord), peut se représenter ainsi :

Amidon, dextrine, sucre.....	50,0	approximatif.
Sucre de réglisse.....	1,0	
Gluten.....	14,9	
Matière grasse.....	3,6	
Ligneux.....	9,7	
Sels.....	5,7	
Eau.....	13,9	

« 1,2 pour 100 qui manquent dans le dosage doivent appartenir tant à des matières incrustantes, résineuses, plus ou moins colorées, qu'à certains principes aromatiques, dont j'ai reconnu l'existence à diverses reprises. Ainsi, la matière grasse exhale une odeur qui rappelle l'atmosphère des moulins à farine en pleine activité. Lorsqu'on sature l'acide acétique dilué, dans lequel on a fait digérer du son, la liqueur répand le parfum du miel. La fleur de farine ne produit rien d'analogue. Taddeï attribuait cette odeur du miel à la glaïadine, mais ce doit être un principe distinct du gluten et de ses congénères, puisqu'il est propre au son.

« Je n'insisterai pas davantage sur ces faits d'analyse; leur conclusion est simple; elle est forcée : *le son est une substance essentiellement alimentaire.*

« On appauvrit le blé dans son azote, dans sa graisse, dans sa fécule, dans ses sels, dans ses principes aromatiques et sapides, pour se débarrasser de quelques millièmes de ligneux.

« D'ailleurs est-il conforme aux principes de l'hygiène et de la physiologie d'éloigner de l'estomac de l'homme tout ce qui peut y laisser un résidu? Le bol alimentaire ne doit-il pas cheminer dans toute la longueur du tube intestinal et porter jusqu'à son extrémité une partie réfractaire? Si notre régime s'améliore indéfiniment à mesure

(1) Le son contient ici cinq à six fois autant de sels que la fleur dans laquelle j'ai trouvé 1,02 de cendres; la farine brute en renfermait 1,76 p. 100.

que nous absorbons d'une manière plus complète les matières ingérées, supprimons le règne végétal ou bien mettons-nous à vivre de l'extrait des plantes. Il n'y a probablement pas de légume qui contienne aussi peu de ligneux que le blé.

« Quant à la blancheur que l'on communique au pain en éloignant le son, c'est une qualité purement idéale, dans laquelle on poursuit, par préjugé, l'essence alimentaire du blé. C'est dans le fait une élimination très-avancée de son condiment naturel.

« Si l'on trouve ces conclusions bien arrêtées, si l'on en appelle à la physiologie, je dirai que celle-ci a déjà fait connaître ses résultats : « Un chien mangeant à discrétion du pain blanc de froment pur, et « buvant à volonté de l'eau commune, ne vit pas au delà de cin- « quante jours. Un chien mangeant exclusivement du pain bis mili- « taire ou de munition, vit très-bien et sa santé ne s'altère en aucune « façon. » (*Précis élémentaire de physiologie*, t. II, p. 504, par M. Magendie, 4e édition, 1836.)

« En résumé, remoudre finement le son et les gruaux, et les mélanger à la fleur, ou bien perfectionner nos moyens de mouture dans une direction précisément opposée à celle qu'on a suivie jusqu'ici, de façon qu'ils donnent du premier coup une farine fine et homogène, tel est le progrès désormais facile à réaliser. On y trouvera immédiatement une conciliation bien précieuse, celle de l'hygiène et de l'économie. »

318. — Sur les falsifications des céréales; par M. Louyet (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. XIV, p. 164, et *L'Institut*, 1848, nos 735, p. 42, et 745, p. 112).

Le texte des publications de M. Louyet se trouve dans le tome XIV du *Bulletin de l'Académie royale de Belgique ;* l'Institut se borne à en citer quelques fragments; le *Journal de Chimie médicale* en fournit un excellent exposé que nous extrayons.

Dans la première notice M. Louyet a fait des recherches sur les produits de l'incinération des farines, et il est porté à conclure que l'examen minutieux de ces produits peut être mis à profit dans l'essai des farines, au point de vue de l'expertise ou du commerce. En incinérant de nombreux échantillons de farines, ce chimiste a obtenu des résultats peu variables, les différences provenant souvent soit des variétés du froment, soit de la présence de graines étrangères fauchées et abattues avec le froment lors de la moisson.

En observant donc certaines précautions, on peut obtenir des résultats très-exacts et tout à fait comparables.

Généralement la farine blutée du froment, séchée à 100°, donne au *maximum* 0,8 pour 100 de cendres; le seigle bluté, 1 pour 100 au *minimum;* la farine de féverolles et la farine de pois blutées et séchées à 100°, 3 pour 100; le tourteau de lin épuisé de son huile par l'alcool bouillant, 10 pour 100. D'où il résulte que l'addition d'une certaine quantité de farine de féverolles, de pois ou de lin, aux farines de froment ou de seigle, doit augmenter d'une manière notable la quantité de cendres laissée par la combustion d'un poids donné de farine. M. Louyet a constaté, en effet, que l'addition de 10 pour 100 de farine de féverolles à la farine de froment pur, suffit pour doubler la proportion de cendres. En outre, les farines légumineuses mêlées aux céréales modifient aussi la nature des cendres. Ainsi, d'après M. Fresenius, la cendre des céréales, du lin, du chanvre, renferme des phosphates bibasiques, dont la solution précipite l'azotate d'argent en blanc; la cendre des légumineuses, des crucifères, des conifères, contient généralement des phosphates tribasiques, dont la solution précipite le même réactif en jaune.

Quand la proportion des légumineuses, contenues dans les céréales, est notable, le produit de l'incinération traité par l'eau donne une liqueur qui précipite l'azotate d'argent en jaune pâle. La présence des phosphates tribasiques dans la cendre des légumineuses, la rend très-déliquescente et alcaline, et ce caractère communiqué par elle aux cendres du froment, suffit pour déceler la sophistication. La cendre du froment blutée est sèche, frittée et ne change pas à l'air. Traitée par un peu d'eau distillée, elle donne une liqueur faiblement alcaline au papier de tournesol, sans action sur le papier de curcuma. L'addition de 12 pour 100 de féverolles au froment suffit pour changer les caractères principaux de la cendre; alors elle attire légèrement l'humidité de l'air; traitée par l'eau, elle donne une liqueur alcaline aux papiers réactifs. En outre, on trouve dans les cendres des légumineuses une substance qui manque complétement dans les cendres de froment et qui ne se trouve qu'accidentellement dans celles du seigle; c'est un chlorure alcalin. Le précipité blanc formé par l'azotate d'argent dans la liqueur qui provient du traitement aqueux des cendres de froment bluté, n'éprouve aucun changement par une exposition de plusieurs jours à la lumière; le

précipité jaune pâle obtenu, dans les mêmes circonstances, avec les cendres des légumineuses, est un mélange de phosphate tribasique et de chlorure d'argent, lequel sans doute, par suite de la présence de ce dernier sel, finit par se colorer en violet à la lumière; de plus, la liqueur surnageante prend une teinte vineuse; ce qui n'arrive jamais avec la cendre de froment, rarement avec le seigle. Avec ce dernier, le précipité prend quelquefois une teinte grise par son exposition à la lumière.

Ces caractères seraient insuffisants pour faire conclure, par leur seule manifestation, à la falsification des farines par les légumineuses; M. Louyet ne les a indiqués que pour être employés simultanément avec les autres procédés connus, tels que les caractères microscopiques trouvés par M. Donny. Ceux-ci cependant, appliqués à la recherche, dans une farine, d'une légumineuse autre que la féverolle ou la vesce, ne donnent pas toujours des résultats très-positifs, lorsque l'essai se fait sur une grande échelle, par exemple, sur un sac de froment contenant 10 pour 100 de féverolles.

Dans le tableau suivant, M. Louyet a consigné des résultats, obtenus dans l'incinération d'un grand nombre d'échantillons de farines ou de grains. Chaque opération a été faite sur 5 grammes de farine préalablement desséchée à 100°, moulue au moyen d'un moulin à café et passée au tamis de soie fin. La combustion a été effectuée dans des capsules de platine chauffées par des lampes à alcool et à simple courant, de manière à ne pas dépasser le rouge obscur pour éviter les décompositions et les pertes.

FARINES OU GRAINS.	POIDS des MATIÈRES fixes.	Rapport en centièmes de matières fixes à la matière végétale.	OBSERVATIONS.
	gr		
Farine de froment de 1846	0,045	0,09	Pris chez un boulanger de Bruxelles.
Id. 2e exp.	0,045	0,09	Idem.
Farine de froment à $\frac{1}{10}$ féverolles	0,065	1,03	
Id. 2e exp.	0,060	1,02	Le calcul indiquait 0,060.
Id. brun de 1843	0,042	0,08	Provenant des environs de Bruxelles.
Id. brun de 1843, avec le son	0,105	2,01	
Son du froment précédent	0,196	3,09	Ce son contenait encore de la farine.
Farine de froment de 1847	0,038	0,76	Des environs de Bruxelles.
Id. 2e exp.	0,037	0,74	Idem.
Id. 3e exp.	0,037	0,74	Idem.
Id.	0,032	0,64	Des moulins à vapeur de Molenbeck.
Farine de seigle de 1847, avec le son	0,100	2,00	Des environs de Bruxelles.
Id. sans le son	0.050	1,00	
Id. sans le son, 2e exp.	0,052	1,04	
Id. de 1846, avec le son	0,097	1,94	Des environs de Wavre.
Id. avec le son, 2e exp.	0,105	2,01	Idem.
Id. sans le son	0,050	1,00	
Id. de 1847, avec le son	0,105	2,01	Ce seigle a été acheté chez un boulanger de Bruxelles, qui le tire des environs de Louvain. Il a dit que c'était le seigle le plus lourd, pesant 76 kil. par hect.
Id. sans le son	0,055	1,01	
Vieux seigle de Russie, avec le son	0,100	2,00	
Id. sans le son, bluté	0,055	1,01	
Orge de 1847, avec le son	0,159	3,18	Des environs de Wavre.
Graine d'orge de 1847	0,119	2,03	
Avoine de 1846, avec le son	0,163	3,02	Idem.
Id. farine tamisée	0,100	2,00	Idem.
Avoine de 1847, avec le son	0,158	3,01	Idem.
Id. farine tamisée	0,100	2,00	Ceci s'accorde d'une manière remarquable avec le chiffre donné par l'avoine de 1846.
Riz mondé	0,021	0,04	Le riz donne un charbon très-difficile à incinérer; on n'a pu avoir une cendre grise.
Maïs avec son	0,113	2,26	Des environs de Bruxelles.
Maïs, farine tamisée	0,103	2,06	
Farine de maïs de France	0,068	1,03	Venu du midi de la France à l'état de farine
Sarrasin avec son	0,110	2,02	
Sarrasin, farine tamisée	0,120	2,04	
Féverolles avec son	0,150	3,00	
Féverolles, farine tamisée	0,160	3,02	
Pois avec son	0,166	3,03	La cendre des pois et des féverolles est extrêmement déliquescente et caustique.
Pois, farine tamisée	0,149	3,00	
Farine de lin, n° 1 du commerce	0,948	1,19	
Farine de lin	0,362	7,02	Provenant de la trituration des semences
Farine de lin sans huile	0,502	1,10	Privée de son huile par l'alcool bouillant.
Colza moulu	0,202	4,00	
Colza sans huile	0.300	6,00	Épuisé par l'éther.
Tourteau de colza	0,405	8,01	Du commerce.
Pain normal de seigle	0,131	2,06	
Fécule de pommes de terre	0,070	1,04	Du commerce. Incinération très-longue, cendre très-fine, dense, mobile et sèche.

Un deuxième tableau donne les résultats très-variables que d'autres chimistes ont obtenu par l'incinération de divers grains.

GRAINS.	ANALYSÉS par	RAPPORT en centièmes des matières fixes à la matière végétale.
Froment	Boussingault.	2,40
Id. de Hopeton	Way.	1,81
Id. id.	Id.	1,51
Id. id.	Id.	1,48
Id. de Spalding	Id.	1,81
Id. rampant	Id.	1,73
Id. id.	Id.	1,65
Id. de Hopeton	Id.	1,56
Id. id.	Id.	1,63
Id. id.	Id.	1,61
Id. id.	Id.	1,63
Id. id.	Id.	1,71
Id. id.	Id.	1,69
Id. id.	Id.	1,76
Id. français	Id.	1,55
Id. égyptien	Id.	1,97
Id. de Pologne	Id.	1,50
Id. de Marianople	Id.	1,70
Id.	Sprengel.	1,11
Orge de Moldavie	Way.	2,12
Id.	Bichon.	2,37
Id.	Way.	2,04
Id.	Daubeny.	1,90
Id. Chevallier	Way.	2,25
Id. id.	Id.	2,43
Id. à deux rangs	Koechlin.	2,70
Id.	Wiegmann et Polstorff.	2,432
Avoine de Hopeton	Way.	2,27
Id. patato	Id.	2,45
Id. de Pologne	Id.	2,65
Id. id.	Id.	3,31
Id.	Id.	2,75
Id.	Boussingault.	4,00
Id.	Sprengel.	2,50
Seigle	Bichon.	2,42
Id.	Way.	1,36
Id.	Sprengel.	1,04

Dans le troisième tableau se trouve indiquée la nature des réactions produites sur quelques réactifs par les liqueurs provenant du traitement aqueux des cendres de différentes farines ou grains.

CENDRES.	PAR L'AZOTATE d'argent.	PAPIER de tournesol rouge.	PAPIER de curcuma.
Froment de 1844, 1846 et 1847...	Précipité blanc pur, liqueur surnageante, transparente et incolore, le précipité ne change pas à la lumière.	Réaction alcaline très-faible.	Rien.
Froment à $\frac{1}{9}$ féverolle.....	Précipité blanc.	Bleu.	Brunit sensiblement
Seigle bluté.....	Précipité blanc, devenant grisâtre à la lumière; liqueur surnageante, légèrement colorée.	Bleu.	Brun.
Orge.....	Précipité blanc.	Réaction alcaline très-faible.	Rien.
Avoine	Idem.	Id.	Id.
Fécule de pommes de terre.....	Rien.	Rien.	Id.
Féverolles	Précipité jaunâtre, fonçant à la lumière; liqueur surnageante brun sale.	Réaction forte.	Brunit fortement.
Pois.....	Idem.	Id.	Id.
Sarrasin	Précipité blanc.	Bleu.	Brunit faiblement.
Farine de sarrasin blutée	Idem.	Rien.	Rien.
Maïs.....	Précipité blanc abondant.	Bleu.	Id.
Tourteau de colza du commerce..	Rien.	Rien.	Id.
Graine de colza..	Trouble, puis faible précipité blanc jaunâtre.	Id.	Id.
Graine de lin....	Rien.	Id.	Id.
Graine de lin du commerce.....	Précipité jaune très-abondant.	Bleu intense.	Brun intense.

M. Louyet conclut de ses recherches que toutes les fois que 5 grammes d'une farine de froment bluté, préalablement séchée à 100°, donneront plus de 0,045 pour 100 de cendres; il y aura pres-

que certitude absolue de falsification. Si l'augmentation ne dépasse pas 0,100, il est excessivement probable qu'elle n'est pas due à l'addition d'une matière minérale, laquelle, pour donner des bénéfices un peu notables, doit s'élever à 1 $\frac{1}{2}$ ou 2 pour 100 du poids total de la farine, c'est-à-dire porter le poids de la cendre donnée par 5 grammes à 0,200 ou 0,250, Si, sans atteindre 0,100, le poids de la cendre dépasse 0,050, il est plus que probable qu'on a affaire aux légumineuses; l'alcalinité de la cendre vient renforcer cette opinion. Enfin, l'examen microscopique, par le procédé de M. Donny, et le précipité formé par l'acide acétique dans l'infusion aqueuse de la farine, réaction indiquée par M. Martens, viennent donner une conviction absolue.

Le seigle bluté ne doit pas donner plus de 0,050 à 0,055 de cendres par 5 grammes de farine séchée à 100°. Seulement, il est à remarquer que la cendre de seigle blutée a une réaction alcaline assez forte, et qu'elle attire l'humidité de l'air, sans néanmoins humecter le papier sur lequel elle séjourne, comme le fait presque immédiatement la cendre de pois. L'augmentation du poids de la cendre de seigle bluté, sans dépasser 0,100, peut non-seulement être attribuée aux légumineuses, mais aussi à la farine de tourteau de lin; dans ce cas, l'inspection microscopique peut lever tous les doutes, et trancher nettement la question.

Dans une seconde notice, M. Louyet mentionne les *recoupes* ou *remoulages* (farines de basse qualité), comme donnant une proportion de cendres beaucoup plus considérable que les autres, et de laquelle il faudrait bien se garder de conclure à une falsification; d'ailleurs, sous le rapport des réactions, ces cendres diffèrent essentiellement de celles des farines falsifiées par les légumineuses.

Quant à la quantité d'eau hygrométrique contenue dans les farines, le chimiste belge est arrivé à ce résultat, savoir : les farines non humides renferment toutes, naturellement, soit blutées, soit avec le son, entre 12 et 13 pour 100 d'*eau hygrométrique*, qui peut être chassée à 100°. Il appelle *eau de combinaison* celle qui exige, pour être expulsée, une température supérieure à 100°.

Relativement à la falsification des farines par le tourteau de lin, M. Louyet a constaté l'exactitude des caractères microscopiques indiqués par M. Donny; mais il ne pense pas qu'on puisse employer avec avantage le procédé par lequel MM. Mareska et Donny déno-

tent cette fraude, en extrayant l'huile qui, suivant eux, se trouve encore dans le tourteau.

Pour démontrer la falsification des farines par le tourteau de lin, M. Martens a conseillé de faire macérer la farine, pendant 14 à 20 heures, avec deux ou trois fois son volume d'eau distillée, à la température ordinaire, et d'agiter de temps en temps; si on laisse les liqueurs s'éclaircir par le repos et qu'ensuite on les décante, l'addition de quelques gouttes d'une forte solution de sous-acétate de plomb, produira un abondant précipité blanc floconneux et caillebotté, dans la liqueur provenant d'une farine sophistiquée, et seulement un trouble léger ou une teinte laiteuse, si la liqueur provient de seigle pur. En outre, l'alcool à 0,90 rend cette dernière légèrement opaline, tandis que dans la première, il occasionne un abondant précipité floconneux (dû à l'insolubilité du mucilage de lin dans l'alcool), se séparant presque immédiatement du reste du liquide. D'après les nouvelles recherches de M. Louyet, ces deux caractères n'ont plus de valeur lorsqu'on les applique à des farines dites *échauffées*, c'est-à-dire qui ont subi une fermentation partielle. L'expérience a fait voir que cette fermentation développe un acide qui, par une réaction ultérieure sur l'un ou l'autre des principes de la farine, produit une matière gommeuse, analogue au mucilage du tourteau de lin, dont la solution aqueuse est précipitée par l'alcool et le sous-acétate de plomb.

Pour reconnaître les farines de céréales additionnées de farines de légumineuses, M. Martens a indiqué un procédé qui consiste à éprouver par quelques gouttes d'acide acétique ou d'acide phosphorique trihydraté, une infusion aqueuse de la farine soupçonnée; s'il n'y a pas précipité, la farine est pure; s'il y a précipité, celui-ci est dû à *la légumine* renfermée dans la farine, et par suite on conclut à sa falsification.

M. Louyet a fait, à ce sujet, de nombreuses recherches, desquelles il résulte que les caractères indiqués par M. Martens ne suffisent pas pour conclure à une falsification. En effet, il a reconnu que l'on a un précipité par les acides acétique et phosphorique trihydraté, dans les infusions aqueuses faites avec :

1° Farines de froment, farines de seigle bluté, additionnées de chlorure de potassium ou de sodium;

2° Farine de sarrasin blutée;

3° Farine de faînes de hêtre ;

4° Tourteau de colza du commerce, graines de colza concassées ;

5° Farine d'orge non germée, farine d'orge germée, préparée à froid et récente ; cette dernière infusion portée à 80° se trouble ; il s'en sépare des flocons blancs, et, après filtration, la liqueur ne précipite pas par l'alcool, l'acide acétique ; laissée à l'air pendant 24 heures, elle ne précipite pas davantage par cet acide.

Si l'on fait bouillir une solution de légumine, mêlée à une infusion de tourteau de colza, la légumine est entraînée par l'albumine coagulée du colza, et la liqueur filtrée reste limpide après l'addition d'acide acétique.

De plus, si on fait sécher la légumine précipitée par l'acide acétique sur un filtre de papier, elle s'y étend sous forme d'une couche mince, luisante et transparente, à peine visible ; et par une exposition du filtre à l'action successive des vapeurs azotiques et ammoniacales, la couche de légumine prend une teinte d'un beau jaune serin. Les farines de pois et de haricots, soumises à ces mêmes vapeurs, se colorent aussi en jaune foncé. Cette réaction est due sans doute à la légumine, et si on ne la remarque pas dans les farines de féverolles ou de vesces, c'est probablement parce que ces dernières renferment un principe particulier, dont la réaction propre masque la coloration de la légumine.

M. Louyet termine cette seconde notice en insistant sur l'exactitude avec laquelle les chimistes doivent suivre les indications données par M. Donny, pour déceler les féveroles ou les vesces dans le pain et dans la farine. M. Louyet s'est assuré que si, dans le procédé de M Donny, on omet le traitement de l'extrait alcoolique par l'éther, on n'obtient que des résultats négatifs, même en opérant sur une farine ou un pain renfermant $\frac{1}{10}$ de féverolles. C'est que l'une des substances dissoute par l'alcool et soluble dans l'éther, produit, sous l'influence des vapeurs azotiques et ammoniacales, une coloration qui masque la couleur pourpre prise, sous les mêmes influences, par le principe particulier aux féverolles et aux vesces.

319. — Sur les sophistications des farines; par M. VILLAIN (*Thèse présentée à l'Ecole de Pharmacie de Paris,* en juillet 1848, *Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. IV, p. 524).

Les moyens proposés par M. Villain sont appelés à réussir entre les mains de quiconque sait extraire le gluten d'une pâte; c'est, en effet, sur les différences de proportion et de qualité que peut présenter le gluten extrait de la farine pure et celui de la farine mélangée, que se base le procédé de M. Villain.

Des recherches très-patientes ont permis à l'auteur de tracer les caractères de ces différentes espèces de gluten. Ces caractères, il est vrai, sont peu précis pour des farines qui ne renferment que peu de substance suspecte, mais comme la fraude ne se contente pas ordinairement de mélanger quelques centièmes de cette dernière, le procédé de M. Villain peut rendre encore des services dans la pratique.

Règle générale, le gluten provenant d'une farine falsifiée se distingue toujours du gluten d'une farine pure. Ainsi, il se désagrége, quand on le recueille, il s'étale sur les soucoupes beaucoup plus que ne le fait ce dernier, et enfin sa teinte est bien plus foncée. Ces caractères deviennent d'autant plus saillants qu'on opère sur une quantité plus considérable de mélange.

A ces caractères, il faut ajouter l'odeur du gluten extrait d'une farine falsifiée avec des légumineuses et la saveur particulière de l'eau qui a servi à l'extraction de ce gluten. La farine de vesces, notamment, communique à l'eau de lavage une odeur qui rappelle celle des amandes amères.

Ainsi qu'on peut le prévoir, le gluten d'une farine falsifiée diminue à mesure que la farine étrangère augmente. Le froment pur a fourni 35,60 pour 100 de gluten humide et 12,75 pour 100 de gluten sec; ces nombres représentent la moyenne de beaucoup de déterminations; ils servent de point de départ pour évaluer la richesse d'une farine quelconque en farine de froment seule. La farine d'orge s'est refusée à fournir des caractères à cet égard.

Seigle. — La farine de froment qui contient de la farine de seigle se met facilement en pâte, mais elle cède avec quelque difficulté le gluten, qui est beaucoup plus visqueux que pour la farine pure.

Les nombres obtenus par M. Villain pour le gluten de différents

mélanges, renfermant depuis 5 pour 100 jusqu'à 50 pour 100 de seigle, ne diffèrent pas d'une manière assez frappante, vu les difficultés de l'opération.

Un mélange renfermant 5 pour 100 de farine de seigle a fourni 29 pour 100 de gluten humide et 10 pour 100 de gluten sec.

Avec 15 p. 100 de seigle, on a obtenu..... 27 p. 100 de gluten.
Avec 50 p. 100 de seigle, on a obtenu..... 22 p. 100 »

Avec l'avoine la progression est déjà plus sensible.

Avec 5 pour 100 de farine d'avoine, la farine fraudée a fourni 28 pour 100 de gluten humide.

Avec 50 pour 100, elle n'en a fourni que 11,40 pour 100.

Le gluten de ces farines n'offre pas à sa surface les aspérités de celui du froment et de l'orge réunis. Il laisse d'ailleurs, sur le tamis, un son qui annonce d'avance une fraude.

La farine d'avoine pure, lavée dans un filet d'eau n'a laissé qu'un résidu d'environ 2 pour 100 d'une masse cotonneuse dépourvue de liant.

Le gluten d'une farine fraudée avec du maïs, n'est pas homogène comme celui du blé; il laisse du son qui décèle déjà la nature de la fraude, par son abondance, sa couleur jaunâtre et l'impression de sable qu'il cause aux doigts quand on le frotte sur le tamis. Il n'est pas visqueux, mais ferme; il ne s'étale pas sur les soucoupes.

Les nombres fournis par le gluten de différents mélanges, sont trop rapprochés pour conduire selon nous, à des caractères bien tranchés. Il n'y a de différence marquée qu'entre les mélanges renfermant 5 pour 100 de maïs et ceux qui en contiennent 50 pour 100.

Les premiers ont fourni :

27 p. 100 de gluten humide et 10 p. 100 de gluten sec.

Les autres :

18,05 p. 100 » et 8,95 p. 100 »

Sarrasin. — La farine de froment frelatée avec du sarrasin, est moins veloutée et moins adhérente aux doigts que la farine pure. Avec l'eau elle fournit une pâte grise dont les points sont très-visi-

bles et qui deviennent plus saillants avec quelques gouttes d'un sel de fer ; ce caractère est dû sans doute au tanin des pellicules du sarrasin.

Une farine de froment renfermant 5 pour 100 de cette substance, a fourni 28 pour 100 de gluten humide et 10 pour 100 de gluten sec ; avec 50 pour 100 de farine de sarrasin il n'y avait plus que 21 pour 100 de gluten humide.

Nous avons déjà dit quelques mots sur la farine de froment mélangée avec des farines de légumineuses. 3 pour 100 de ces dernières suffisent pour faire soupçonner la fraude par l'ensemble des caractères empruntés, soit à l'aspect du gluten, soit à l'odeur ou à la saveur de l'eau de lavage.

La progression descendante du gluten fournie par des farines de plus en plus falsifiées, est beaucoup plus rapide avec les légumineuses.

Ainsi, avec 3 pour 100 de farine de pois, on obtient 29 pour 100 de gluten humide et 10,50 de gluten sec.

		Gluten humide.		Gluten sec.
Avec 10 p. 100	»	25 p. 100	et 9	p. 100.
Avec 25 p. 100	»	21 p. 100	et 7	p. 100.
Avec 50 p. 100	»	9,85 p. 100	et 2,50	p. 100.

Farine de haricots.

	Gluten humide.			Gluten sec.	
Avec 3 p. 100 on obtient	25	p. 100	et	9	p. 100.
Avec 10 p. 100 on obtient	16	p. 100	et	5	p. 100.
Avec 20 p. 100 on obtient	11	p. 100	et	4	p. 100.
Avec 25 p. 100 on obtient	1,50	p. 100	et	0,50	p. 100.
Avec 50 p. 100 on obtient	0,00	p. 100	et	0,00	p. 100.

Le mélange de 50 pour 100 ne fournit que du son, et le gluten de 20 pour 100 possède une couleur bleuâtre.

La *farine de lentilles* ne divise pas le gluten comme le fait celle des haricots ; elle possède, de plus, le caractère de fournir des points noirs avec les sels de fer.

Avec un mélange renfermant :

		Gluten humide			Gluten sec.	
3 p. 100 de cette farine on a obtenu		31	p. 100	et	11	p. 100.
10 p. 100	»	29	p. 100	et	9,50	p. 100.
20 p. 100	»	24	p. 100	et	8,00	p. 100.
50 p. 100	»	7,30	p. 100	et	1,45	p. 100.

Le gluten de ces mélanges est d'un jaune brunâtre d'autant plus prononcé que les lentilles sont plus dominantes.

L'action *des vesces* sur le gluten est bien moins prononcée que celle des précédentes légumineuses ; mais le gluten possède une couleur plus foncée que celui qui provient d'une farine falsifiée avec des lentilles.

Un mélange renfermant :

		Gluten sec.			Gluten humide.	
3 p. 100 de cette farine a donné		29	p. 100	et	10	p. 100.
20 p. 100	»	23	p. 100	et	8	p. 100.
50 p. 100	»	15,60	p. 100	et	5,75	p. 100.

La *farine de féveroles* se trahit, non-seulement par son action sur le gluten, mais encore par la couleur, l'odeur et la saveur de la pâte. Le gluten humide, qui en résulte, est gris parsemé de points noirs, et de plus, on y observe des points blanchâtres provenant du son.

D'ailleurs les sels de fer produisent avec cette farine les points noirs dont nous avons déjà parlé.

Un mélange renfermant :

		Gluten humide.			Gluten sec.	
3 p. 100 de féveroles a fourni		28	p. 100	et	10	p. 100.
10 p. 100	»	26	p. 100	et	9	p. 100.
20 p. 100	»	24	p. 100	et	8	p. 100.
50 p. 100	»	8,85	p. 100	et	1,35	p. 100.

320. — Observations sur la nature du ferment; par M. Wagner (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 241).

M. Wagner accepte comme démontré, que la levure de bière n'est autre chose qu'un végétal ; partant de ce fait, il se demande si la *levure supérieure* et la *levure inférieure* sont des plantes

réellement différentes; de plus il cherche à déterminer le mode de propagation de ces ferments et l'influence que certains réactifs peuvent exercer sur eux.

L'observation microscopique la plus simple suffit pour distinguer la *levure supérieure* de celle *inférieure;* la première est formée de cellules adhérentes entre elles ; elles sont très-transparentes et elles possèdent, tout au plus, 0,01 millimètre de diamètre.

La *levure inférieure* est également formée de cellules, mais elle ne sont pas adhérentes entre elles comme les précédentes, ou s'il y en a de réunies, le moindre choc suffit pour les séparer; de plus elles offrent des dimensions variées, les plus grosses renferment des cellules plus petites, quelquefois en nombre considérable.

Quant à la propagation de la levure, l'auteur a observé qu'elle se fait par les cellules; il a délayé de la levure dans une infusion d'orge germée; au bout de quelques heures, le noyau intérieur des cellules était en mouvement; il se divisait en plusieurs parties qui cherchaient, chacune de son côté, à se rapprocher des parois de la cellule ; au bout de 5 heures, deux nouvelles cellules étaient venues s'ajouter à la première, et cependant le noyau de la cellule mère n'était pas sorti de l'enveloppe ; les deux nouvelles cellules ne contenaient pas encore de noyau ; 10 heures après, ces deux cellules avaient déjà produit une seconde génération, de sorte qu'au bout de 20 heures la cellule mère avait produit onze autres cellules. Mais aucune ne pouvait se reproduire tant qu'elle ne renfermait pas un noyau.

La *levure inférieure* paraît procéder différemment. L'auteur a bien vu le noyau intérieur se mouvoir; il a vu la cellule mère s'entourer de plus petites, mais il n'a pu voir comment elles sont sorties de la grosse cellule.

Quand on met à 7° de la levure supérieure avec une infusion d'orge germée, cette levure se transforme en majeure partie en levure inférieure, mais l'inverse n'a pu être réalisé.

M. Wagner a fait l'analyse de ces deux espèces de levure, il les a préparées exactement d'après le procédé de M. Schlossberger (*Annuaire de Chimie,* 1845, p. 461); les résultats exprimés en centièmes sont les suivants : nous les mettons en regard avec ceux de M. Schlossberger.

	Levure supérieure.		Levure inférieure.	
	Wagner.	Schlossberger.	Wagner.	Schlos berger.
Carbone.....	44,372	50,05	49,761	47,93
Hydrogène.....	6,040	6,804	6,804	6,25
Azote.....	9,203	9,171	9,171	9,80
Oxygène et cendres..	40,385	34,264	34,264	35,92

M. Wagner a répété l'expérience de M. Schmidt (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 367), d'après laquelle le lait d'amandes additionné de sucre de raisin fermente au bout de 10 à 12 heures, sans qu'il se produise des végétaux cellulaires. L'observation aurait démontré le contraire à M. Wagner, qui a constaté que la fermentation et la formation des cellules sont simultanées.

M. Wagner a encore fait quelques expériences sur l'action que divers agents peuvent exercer sur la fermentation ; il s'est toujours servi de levure de bière qu'il avait délayée avec une infusion d'orge germée dans laquelle on avait fait dissoudre du sucre de raisin ; la levure supérieure s'est toujours comportée comme la levure inférieure.

Quand la levure avait été préalablement séchée à 100°, la fermentation ne commença à avoir lieu qu'au bout de 36 heures.

Les acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, interrompent subitement la fermentation; l'acide phosphorique paraît la favoriser.

L'acide butyrique transforme la fermentation alcoolique en fermentation butyrique; au contraire de petites quantités d'acide acétique, tartrique ou lactique, contribuent puissamment au développement des cellules.

Les alcalis détruisent la réaction en dissolvant les cellules; les savons se comportent de même. D'après M. Quévenne ils agissent d'une manière semblable quand ils sont en dissolution concentrée; une dissolution alcaline étendue n'a pas entravé le phénomène.

Les sulfates de zinc et de fer détruisent le ferment; le sulfate de cuivre est sans action, ainsi que l'acide arsénieux et l'émétique ; mais le bichlorure de mercure produit l'effet opposé.

En petite quantité, l'acide sulfureux n'entrave pas le développement des cellules de la levure de bière.

On voit donc que les poisons minéraux, qui exercent en général une action délétère sur les végétaux et sur les animaux, peuvent agir de la même manière sur les cellules de ferment. L'exception en faveur de l'acide arsénieux et de l'émétique n'est pas isolée, puisque la dissolution de ces substances se recouvre si facilement de végétaux cellulaires.

321. — Moyen pour désacidifier les vieux vins du Rhin; par M. Liebig (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 352).

Les vins du Rhin, des meilleurs crus, renferment presque toujours une certaine quantité d'acide tartrique libre qui influe singulièrement sur leurs propriétés. Dans les bonnes années, le jus de raisin est saturé de bitartrate de potasse; ce sel se dépose en majeure partie par la fermentation: à la longue, le vin s'évapore un peu à travers les pores des douves, et alors on a soin de remplir de nouveau.

Or, par ce remplissage successif, on amène constamment de nouvelles quantités d'acide libre; l'odeur et la saveur du vin se perfectionnent, mais en même temps l'acide libre lui communique une mauvaise qualité.

Cet état de choses est parfaitement connu des vignerons; ils y remédient, en neutralisant soit par la chaux, soit par la potasse; par ces moyens l'acide est neutralisé, mais le vin renferme un sel en dissolution qui lui communique une saveur désagréable.

Pour parer à tous ces inconvénients, M. Liebig ajoute au vin acide une dissolution concentrée de tartrate de potasse; l'acide tartrique se dépose alors à l'état de bitartrate de potasse.

M. Liebig laisse aux vignerons le soin de déterminer les proportions de tartrate à ajouter; il est évident que ces proportions doivent varier avec les vins, leur âge, leur qualité, etc.

322. — Recherches sur différents combustibles; par M. Baer (*Archiv der Pharmacie*, t. CVI, p. 159).

Les différents échantillons qui ont servi à l'analyse ont été préalablement séchés dans un bain d'air à 110° C. Le bois a été divisé au moyen de la lime.

Voici les résultats des analyses :

	COMPOSITION EN CENTIÈMES.				EAU PERDUE en centièmes.
	Carbone.	Hydrogène	Oxygène.	Cendres.	
Humricks coal.....	86,86	5,00	7,36	0,78	0,99
Hawthorn hartly coal....	76,87	4,99	11,99	6,15	0,85 et 1,20
Coak de Humricks.... ..	93,04	0,26	1,61	5,09	
Lignite de Schoenfeld de Bohême.....	61,20	5,17	21,28	12,35	21,25
Lignite de Plauen..... .	55,59	4,16	19,06	21,19	10,97
Tourbe de Buchfeldet :					
De Neulangen, 1re qual....	51,54	4,69	33,90	9,87	15,71
Id. 2e qual....	50,13	5,36	35,24	9,37	21,68
Tourbe de Flatow, 1re qual.	50,36	4,20	34,27	11,17	18,45
Id. de Linum, 2e qual.	53,69	4,84	31,73	9,74	16,42
Id. id. 3e qual.	55,01	4,63	31,44	8,92	18,89
Bois de bouleau.....	48,89	6,19	43,93	0,99	13,14
Id. de hêtre, 1re qual....	46,18	5,71	46,81	1,30	14,40 et 13,63
Id. id. 2e qual.....	48,29	6,00	45,14	0,57	13,72
Hêtre blanc.....	48,08	6,12	44,93	0,87	12,80
Chêne.....	48,94	5,94	43,09	2,03	8,02
Bois de fer.....	48,63	5,94	44,75	0,68	13,73
Id. de pin (jeune)..... .	50,62	6,27	42,58	0,53	12,07
Id. id. flotté (vieux)..	49,87	6,09	43,41	0,63	11,89

Les cendres n'ont été examinées que qualitativement.

323. — Conservation des bois de construction et particulièrement des traverses de chemins de fer; par MM. B. Hutin et Boutigny (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 381).

Ce procédé consiste dans les opérations suivantes :

1° Immerger les extrémités de la pièce de bois dans un carbure d'hydrogène quelconque, l'huile de schiste par exemple, qui pénètre fort avant avec rapidité ;

2° Y mettre le feu, et au moment où la flamme s'éteint, plonger le bois à la hauteur de quelques centimètres dans un mélange chaud de poix noire, de goudron et de gomme laque, mélange qui est aspiré entre les fibres, et forme à chaque extrémité du bois une sorte de cachet hermétique et relativement inaltérable ;

3° Goudronner ensuite le bois dans toute son étendue, par les procédés ordinaires.

324. — Mémoire sur la carbonisation du bois par la vapeur d'eau ; par M. VIOLETTE (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 475).

L'auteur s'est proposé de faire connaître, aussi exactement que possible, l'extrême variété des charbons de bois, et en particulier de celui qu'on emploie dans la fabrication de la poudre : il applique ensuite la vapeur d'eau chauffée à la carbonisation du bois.

Nous ne saurions entrer dans tous les détails technologiques que renferme le travail de M. Violette, tant pour la construction des appareils, que pour la nature et la quantité de charbon obtenu. Nous nous contenterons de présenter le résumé de ses expériences tel qu'il l'a fait lui-même.

« 1° Les charbons de bois sont de nature essentiellement variable, en raison de la chaleur qui a engendré la carbonisation.

« 2° Le charbon *roux*, celui qui tient le milieu entre le bois et le charbon, celui qui convient le mieux à la fabrication des poudres de chasse supérieures, est le produit d'une carbonisation opérée à 300° centigrades : au delà de cette limite il se produit du charbon *noir ;* en deçà, le bois ne se carbonise pas suffisamment pour perdre sa ténacité et se laisser broyer.

« 3° Le bois immergé dans la vapeur d'eau surchauffée se carbonise facilement, et la facilité avec laquelle on peut régler la température de la vapeur d'eau, permet de produire du charbon de nature constante et déterminée, en maintenant la carbonisation dans les limites de température convenables au but proposé.

» 4° Par l'emploi de la vapeur d'eau on obtient du charbon *roux* d'une qualité supérieure, et dont le rendement peut s'élever au double et même au triple de celui que donne le procédé ordinaire de distillation du bois dans des cylindres clos chauffés à feu nu. Cette dernière considération a de l'importance dans une poudrerie où l'on distille annuellement 10000 kilogrammes de bois, dont on peut retirer par la vapeur 4000 kilogrammes de charbon *roux*, au lieu de 3300 kilogrammes de charbon par l'ancien procédé, dont 2000 kilogrammes de charbon *noir* et 1300 kilogrammes de charbon *roux* seulement.

« 5° L'appareil que j'ai établi à Esquerdes, qui a produit déjà près de 2500 kilogrammes de charbon, et qui maintenant alimente à lui seul la fabrication des poudres de chasse, semble réunir, tant dans sa dis-

position que dans sa manœuvre, les conditions principales et nécessaires au meilleur succès de ce nouveau mode de carbonisation.

« Un grand appareil construit sur les données précédentes, avec les modifications que j'ai indiquées, sera très-avantageusement établi dans les poudreries; et prochainement l'établissement de Saint-Chamas, près de Marseille, va être doté d'un atelier de ce genre. Le charbon *roux*, jadis réservé pour les poudres supérieures en raison des difficultés de sa préparation, pourra être employé à la fabrication de toutes les poudres de chasse, par suite de l'abondance et de la facilité de préparation de ce produit par l'emploi de la vapeur.

« 6° Le présent travail, en faisant pressentir la grande différence des charbons dans leur composition élémentaire, fait ressortir l'importance de l'analyse exacte des charbons obtenus à des températures qui varieront de 250 à 400° et au delà; peut-être de ce nouveau travail analytique, auquel je vais me livrer, résultera-t-il une vérité méconnue jusqu'à ce jour, c'est-à-dire que le dosage des poudres est à la vérité, *numériquement* le même dans toutes les poudreries, mais non point *en réalité*, parce que dans chaque établissement le charbon peut, suivant son mode de préparation, contenir des quantités fort différentes d'éléments carbonés.

« 7° Les applications industrielles du mode de chauffage par la vapeur d'eau chauffée, sont aussi nombreuses qu'intéressantes; et je signale, dès aujourd'hui entre autres, l'extraction du vinaigre de bois, la cuisson continue du pain, la préparation du biscuit de mer, la dessiccation des bois, la conservation des viandes, l'extraction des corps volatils insolubles dans l'eau, et tous les autres procédés industriels dans lesquels la chaleur est appliquée dans des limites comprises entre 100 et 500° centigrades. »

325. — Sur un nouveau produit de la distillation du bois; par M. Schweizer (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIV, p. 129).

On sait qu'en rectifiant de l'esprit de bois sur de la chaux, il reste dans la cornue un résidu coloré qui renferme de l'acétate de chaux et une matière organique insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, et susceptible de cristalliser en aiguilles analogues au picrate de potasse; c'est cette matière que M. Grégory a appelée *pyroxanthine*.

D'après M. Schweizer, la pyroxanthine serait elle-même le produit de la décomposition d'une matière huileuse encore inconnue

qu'il a retirée de l'esprit de bois brut, qui n'avait pas encore subi de rectification. Voici le procédé :

On distille d'abord l'esprit de bois, jusqu'à ce que le produit de la distillation ne soit plus inflammable, on change ensuite de récipient jusqu'à ce que presque toute l'eau soit dégagée.

Le résidu est acide et contient une matière résineuse qui adhère aux parois de la cornue.

Le liquide aqueux, qui a passé durant la seconde opération, est jaune, et possède une saveur très-caustique. La potasse y produit un précipité de pyroxanthine.

En agitant ce liquide avec de l'éther, on lui enlève la matière qui fournit la pyroxanthine; cette matière reste pour résidu après qu'on a distillé la dissolution éthérée. Après l'avoir lavée avec de l'eau, on la distille avec ce liquide et on obtient enfin un liquide huileux d'une saveur caustique et d'une odeur qui rappelle les poissons fumés. Elle est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, très-soluble dans l'alcool, l'éther et l'esprit de bois. Elle ne peut être distillée sans altération.

Incolore d'abord, elle se colore sous l'influence de l'air et de la lumière. Elle se solidifie à 28° C. sous zéro.

Les alcalis, la baryte et la chaux déterminent dans ses dissolutions une formation de pyroxanthine qui se produit également, mais moins vite, en présence de l'ammoniaque et des carbonates alcalins.

Elle réduit les sels de protoxyde de mercure ; ses dissolutions alcooliques ne sont pas précipitées par une dissolution alcoolique d'acétate de plomb; si, cependant, on ajoute de l'alcool, il se forme un abondant précipité blanc, floconneux.

La formation de pyroxanthine, sous l'influence de la potasse, est toujours accompagnée d'une production de résine et d'un acide volatil, qui réduit très-facilement les sels de protoxyde de mercure.

326. — Sur les analyses des cendres de plantes; par M. Erdmann (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLI, p. 89).

Nous revenons sur cette question déjà traitée par M. Erdmann (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 671, et 1848, p. 380), et dans laquelle il envisage cette fois le cas des cendres de plantes qui renferment de l'acide carbonique, mais qui ne contiennent pas assez d'acide phosphorique pour neutraliser les bases. On y verra, en même

temps, un moyen de séparer la magnésie d'avec les alcalis; moyen dont nous avons parlé plus haut à l'occasion du travail de M. Heintz.

On dissout les cendres dans l'acide hydrochlorique, et on sépare la silice au moyen de la potasse. Après avoir neutralisé la dissolution par de l'ammoniaque, on dissout le précipité dans l'acide acétique et on sépare par filtration le phosphate de sesquioxyde de fer restant. On précipite la chaux par l'acide oxalique, et la magnésie par l'ammoniaque et le phosphate d'ammoniaque; on évapore à sec le liquide restant; on calcine le résidu pour éliminer les sels ammoniacaux.

On éloigne ensuite l'acide phosphorique, au moyen de l'acétate de plomb, dont on chasse l'excès par le carbonate d'ammoniaque; la liqueur ne renferme donc plus que des alcalis que l'on dose par les procédés ordinaires.

Une nouvelle portion de cendres sert à doser les acides; l'acide carbonique est déterminé dans l'appareil de MM. Will et Fresenius. La dissolution nitrique sert à la détermination du chlore et même à celle de l'acide sulfurique, si on éloigne l'excès de nitrate d'argent.

Pour évaluer l'acide phosphorique, on se sert de la dissolution qu'on a séparée du sulfate de baryte, et on la traite par l'acétate d'ammoniaque et le chloride de fer, d'après les procédés usités. Le précipité de phosphate est dissous dans l'acide chlorhydrique et précipité ensuite par l'acide tartrique, l'ammoniaque et le sulfate de magnésie. Enfin on redissout dans l'acide chlorhydrique, et on traite comme précédemment jusqu'à ce que le précipité soit blanc. Si on prend la précaution de ne laver qu'avec de l'eau ammoniacale, on ne risque aucune perte.

327. — Sur l'analyse des cendres de plantes; par M. Heintz (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIII, p. 455).

Conformément à son habitude, de revenir le lendemain sur ses observations de la veille, de les repousser ou de les corriger, M. Heintz revient aujourd'hui sur son mémoire sur les cendres de plantes, dont nous avons parlé dans l'*Annuaire*, 1848, p. 374; il avoue que la méthode qu'il avait donnée pour doser l'acide carbonique ne vaut pas mieux que la méthode qu'elle devait remplacer.

328. — Analyse des cendres de houblon; par M. Hawkhurst (*Archiv der Pharmacie*, t. CV, p. 200).

Le houblon, dont on a examiné les cendres, appartient à la va-

riété dite : *the grape* séché à 100°, il perd 11 pour 100 de son poids. Par l'incinération, il fournit 65 pour 100 de cendres formées, en 100 parties, de :

Potasse	19,41
Soude	0,70
Chaux	14,15
Magnésie	5,34
Alumine	1,18
Sesquioxyde de fer	2,71
Charbon et perte	2,95
Acide phosphorique	14,64
Acide sulfurique	8,28
Acide silicique	17,88
Acide carbonique	11,01
Chlore	2,26

329.— Mémoire sur la maturation des fruits; par M. E. Frémy (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 5).

Il y a déjà plusieurs années que M. Frémy a essayé de donner un système complet des mutations naturelles et artificielles que subit la matière gélatineuse des végétaux. Cette matière, distinguée par M. Braconnot, qui la nomme *pectine*, a déjà été analysée très-exactement par MM. Mulder et Regnault, qui ont sans doute vaincu les premiers les difficultés sur lesquelles M. Frémy insiste, à plusieurs reprises, puisqu'ils ont obtenu pour la composition élémentaire les mêmes nombres que ce dernier.

Dans tous les cas, le travail que nous signalons comprend tous les détails désirables sur les changements de la pectine : M. Frémy prend le même point de départ que M. Baudrimont, et suppose que le tissu végétal renferme une première matière insoluble, la pectose; celle-ci se modifie sous l'influence de l'eau, des acides, des alcalis ou d'un ferment particulier, et dans chaque transformation, change de capacité de saturation et fixe des proportions d'eau variables.

Le tableau suivant est très-propre à donner une idée de la nomenclature employée par l'auteur, et des différences de composition qu'il admet dans chaque terme des mutations isomériques de la pectose :

NOMS DES SUBSTANCES gélatineuses.	COMPOSITION des substances gélatineuses.	COMPOSITION des Sels de plomb.	PbO contenu dans 100 parties de sel.
Pectose.....	»	»	»
Pectine.....	$C^{64}H^{40}O^{56}$, 8 HO.	»	»
Parapectine.....	$C^{56}H^{40}O^{56}$, 8 HO.	$C^{64}H^{40}O^{56}$,7HO, PbO.	10,6
Métapectine.....	$C^{64}H^{40}O^{56}$, 8 HO.	$C^{64}H^{40}O^{56}$,6HO,2PbO	19,4
Acide pectosique ..	$C^{32}H^{20}O^{28}$, 3 HO.	$C^{32}H^{20}O^{28}$,3HO,2PbO	33,4
Acide pectique	$C^{32}H^{20}O^{28}$, 2 HO.	$C^{32}H^{20}O^{28}$, 2 PbO.	33,8
» parapectique.	$C^{24}H^{15}O^{21}$, 2 HO.	$C^{24}H^{15}O^{21}$, 2 PbO.	40,5
» métapectique	$C^{8}H^{5}O^{7}$, 2 HO.	$C^{8}H^{5}O^{7}$, 2 PbO.	67,2

Après avoir examiné chaque produit en particulier, M. Frémy répond à quelques objections (dont on a pu prendre une idée, *Annuaire de Chimie,* 1848, p. 264). Il termine par un résumé que nous reproduisons. Nous transcrirons également ses explications sur la production des gelées végétales et sur les changements de la pectose durant la maturation des fruits.

Ces fragments sont textuellement extraits du mémoire de M. Frémy.

Action de la chaleur sur les fruits. Production des gelées végétales.

« Les faits qui précèdent permettent d'expliquer facilement les modifications qu'éprouvent les fruits quand on les expose à l'action de la chaleur.

« La pectine qui se trouve en abondance dans le suc d'un fruit cuit, résulte, d'après mes observations, de l'action des acides du fruit sur la pectose contenue dans les cellules. Pour s'en assurer, il suffit d'enlever, par des lavages, le suc acide d'un fruit encore vert, et de le remplacer par de l'eau pure : on peut alors faire bouillir, pendant plusieurs heures, l'eau qui tient en suspension les pulpes de fruit, sans produire de traces de pectine ; tandis que la pectine se forme aussitôt quand on ajoute dans la liqueur une petite quantité d'un acide soluble.

« Tout le monde sait que le suc de certains fruits cuits abandonné à lui-même se prend, au bout d'un certain temps, en une gelée incolore.

« J'avais essayé déjà, dans mon premier mémoire sur l'acide pec-

tique, publié dans le *Journal de Pharmacie*, d'expliquer la production des gelées végétales. J'avais admis, à cette époque, que la pectose des fruits, réagissant sur la pectine, la transformait en acide pectique, qui produisait alors la gelée végétale. Cette explication était exacte, mais elle ne s'appliquait pas à tous les cas. On sait, en effet, que lorsqu'une gelée ne présente pas une consistance suffisante, on peut la faire redissoudre et la concentrer de nouveau : or, l'acide pectique étant insoluble dans l'eau, il était difficile d'admettre que cet acide pût se redissoudre dans l'eau sous l'influence de la chaleur, et constituer de nouveau une gelée par le refroidissement de la liqueur.

« Les faits consignés dans ce mémoire me permettent maintenant de rendre compte de la production de toutes les gelées végétales.

« Il peut arriver d'abord que la pectose des fruits, entrant en dissolution, réagisse sur la pectine qui s'est produite par l'action des acides sur la pectose, et la transforme en acide pectique gélatineux. Je me suis assuré, en effet, que l'on forme de très-belles gelées en introduisant de la pectose dans des dissolutions de pectine.

« Mais, le plus souvent, les gelées végétales sont dues à la formation de l'acide pectosique. Cet acide est, en effet, soluble dans l'eau bouillante ; sa dissolution se prend en gelée par le refroidissement. L'acide pectosique se produit, du reste, comme on le sait, dans la réaction de la pectose sur la pectine.

« Ainsi, lorsqu'on fait bouillir dans l'eau des fruits tels que des pommes, l'acide malique transforme d'abord la pectose en pectine, et cette pectine, en présence de la pectose, produit de l'acide pectosique qui se dissout dans le suc bouillant et le rend gélatineux par le refroidissement.

« Mais cette réaction n'est pas la seule qui puisse donner naissance à des gelées végétales ; ces gelées peuvent aussi résulter de la combinaison de l'acide pectique avec les sels neutres qui existent dans les fruits. J'ai obtenu souvent des gelées végétales très-consistantes en faisant dissoudre à chaud de l'acide pectique dans les sels organiques solubles.

« J'attribue donc la production des gelées végétales :

« 1° A la transformation de la pectine en acide pectique par l'action de la pectose ;

« 2° A la formation de l'acide pectosique par l'action moins prolongée de la pectose sur la pectine ;

« 3° A la dissolution de l'acide pectique dans les sels organiques contenus dans les fruits.

« Il arrive souvent qu'un suc de groseilles se prend très-rapidement en gelée quand on le mélange à du suc de framboises. Cette production instantanée de gelée est facile à comprendre. Il résulte, en effet, de mes observations, que le suc de framboises contient une quantité considérable de pectose ; ce ferment réagit sur la pectine qui se trouve dans le suc des groseilles, et la transforme en acide pectosique gélatineux.

« J'avais cru, à une certaine époque, que les gelées végétales étaient produites par une désagrégation incomplète de la pectose, qui, à la manière de l'amidon, pourrait se gonfler dans l'eau bouillante, rendre ensuite l'eau gélatineuse par le refroidissement, et former une espèce d'empois.

« Mais un examen attentif des différentes gelées m'a prouvé qu'elles ne pouvaient pas être considérées comme de la pectose incomplétement désagrégée, et qu'elles présentaient toujours soit les caractères des acides pectique et pectosique, ou ceux d'une combinaison d'acide pectique avec un sel neutre.

« En résumé, lorsqu'un fruit, tel qu'une poire, une pomme, une prune, est soumis à l'action de la chaleur en présence de l'eau, il éprouve les modifications suivantes : l'acide qu'il contient, et qui est ordinairement un mélange d'acide malique et d'acide citrique, réagit d'abord sur la pectose, et la transforme en pectine ; une partie de cette pectine reste dans le suc, lui donne de la viscosité, et masque, par sa présence, l'acidité du fruit. En outre, la pectose agissant sur la pectine produit une certaine quantité d'acide pectosique qui se prend en gelée par le refroidissement. Si l'action de la pectose est prolongée, l'acide pectosique peut se changer en acide pectique.

« Lorsque le fruit est chauffé rapidement, la pectose se trouve aussitôt coagulée, perd son efficacité, et n'agit plus sur la pectine.

« Dans la coction d'un fruit, la pectose est seule altérée, tandis que la cellulose n'éprouve aucune modification.

Modification des substances gélatineuses pendant la maturation des fruits.

« Lorsqu'on examine les sucs des fruits verts, tels que ceux de pommes, de poires, de prunes, de groseilles, on n'y trouve pas de

traces de pectine ; le précipité peu abondant que ces sucs produisent quand on les traite par l'alcool est uniquement dû à la précipitation d'une matière albumineuse. Les pulpes de ces fruits verts contiennent de la pectose ; en les faisant bouillir dans une liqueur acide, on en retire des quantités considérables de pectine. Un fruit vert ne contient donc que de la pectose.

« A mesure que la maturation s'avance, le fruit perd, peu à peu, sa dureté ; les cellules se distendent, prennent une demi-transparence, et l'on trouve alors, dans le suc du fruit, de la pectine qui ne précipite pas l'acétate neutre de plomb. Quand le fruit est mûr, le suc du fruit est devenu gommeux ; on y trouve en abondance de la pectine, et surtout de la parapectine, précipitant par l'acétate de plomb. A cette époque, les pulpes, lavées avec soin, ne contiennent plus sensiblement de pectose ; cette substance s'est changée, pendant la maturation des fruits, en pectine et en parapectine. Enfin, si l'on examine le suc d'un fruit prêt à se décomposer, comme celui d'une *poire blette*, par exemple, on n'y retrouve plus souvent de traces de pectine : cette substance s'est transformée en acide métapectique, qui est saturé par la potasse ou la chaux. J'ai pu retirer du suc de poires blettes de l'acide métapectique présentant la composition et les propriétés que j'ai assignées à cet acide. J'ai également retrouvé l'acide métapectique dans les mélasses de betterave et de canne à sucre. On doit donc considérer cet acide comme répandu en abondance dans les végétaux ; il existe toujours dans le suc des fruits qui ont contenu de la pectose et de la pectine quand ils étaient verts.

« On voit que, pendant l'acte de la végétation, les substances gélatineuses éprouvent une série de modifications qui sont précisément celles que j'ai produites artificiellement en soumettant ces différents corps à l'action successive des acides, de l'eau, des alcalis et de la pectose.

Les réactions chimiques, employées avec ménagement, peuvent donc reproduire quelques-uns des changements qui s'opèrent dans les végétaux.

« Il me paraît évident que les modifications des substances gélatineuses s'opèrent dans les fruits sous l'influence simultanée des acides et de la pectose. Les acides transforment la pectose en pectine, et c'est la pectose qui change la pectine en acide métapectique. Cette conclusion ressort naturellement des faits suivants :

« 1° Les fruits verts contiennent de la pectose;

« 2° Les acides des fruits peuvent transformer la pectose en pectine;

« 3° La pectine se change, pendant la maturation, en acide métapectique;

« 4° La pectose, qui se trouve dans les fruits, peut transformer, à la longue, la pectine en acide métapectique.

« Après avoir examiné les propriétés chimiques des corps gélatineux, et comparé les transformations qu'ils éprouvent sous l'influence des réactifs chimiques ou des agents naturels, je présenterai, en terminant, quelques considérations sur le rôle chimique qu'ils peuvent jouer dans l'organisation végétale.

« On sait que les cellules des fruits verts sont en général dures, opaques et consistantes, tandis que la cellule d'un fruit mûr est molle et transparente. Ce changement d'état de la cellule s'observe constamment à l'époque de la maturation d'un fruit.

« Les propriétés bien connues de la cellulose ne permettent pas de supposer que ce soit elle qui, en se dissolvant par l'action des acides végétaux, fasse changer la consistance de la cellule. J'ai reconnu, en effet, que les acides organiques les plus forts n'exerçaient pas d'action appréciable sur la cellulose.

« La substance solide qui se trouve en abondance dans la cellule d'un fruit vert, et qui disparaît pendant la maturation est la pectose. Comme la transformation de la pectose ne peut se produire que par l'action simultanée des acides et de la chaleur, ce n'est qu'au moment des chaleurs que les fruits *tournent*, c'est-à-dire que les cellules deviennent transparentes et que la pectose se change en pectine.

« Cette pectine, qui se développe au moment de la maturation, masque, par sa viscosité, l'acide qui reste à l'état libre dans les fruits.

« Le rôle des substances gélatineuses ne s'arrête pas là : j'ai prouvé que la pectine se transformait facilement en un acide très-énergique, l'acide métapectique; j'ai reconnu également que les fruits verts, tels que les pommes, contiennent en abondance de l'amidon, qui disparaît au moment de la maturation, et se change en glucose sous l'influence des acides du fruit. Si dans un fruit l'acide faisait défaut, la pectine fonctionnant alors comme une réserve d'acide, pourrait, au besoin, se changer en acide métapectique, ayant la propriété de transformer l'amidon en sucre.

« Les corps gélatineux peuvent donc être considérés comme des corps éminemment mobiles, qui se modifient pendant la végétation.

Ils sont d'abord solides, et donnent de la dureté aux cellules ; plus tard, ils deviennent gommeux, et masquent, par leur présence, l'acidité des fruits ; ils peuvent enfin se changer en acides énergiques, qui jouissent de la propriété de transformer facilement l'amidon en glucose.

« Telles sont les considérations qui me paraissent de nature à fixer l'attention des chimistes sur des corps organiques dont les réactions ne présentent pas toujours, il est vrai, la netteté des substances cristallisées, mais dont l'étude peut jeter quelque jour sur les phénomènes chimiques encore si obscurs qui s'opèrent dans les fruits pendant la maturation.

Résumé.

« Les faits consignés dans ce mémoire conduisent aux conclusions suivantes :

« 1° Il existe dans le tissu des végétaux, et principalement dans les pulpes de fruits et de racines, une substance insoluble dans l'eau que j'ai nommée *pectose ;* sa propriété caractéristique est de se transformer en pectine, sous l'influence des acides les plus faibles. Elle diffère essentiellement de la cellulose par toutes ses propriétés ;

« 2° La pectine existe dans les sucs de fruits mûrs; on peut l'obtenir artificiellement en faisant réagir des liqueurs faiblement acides et bouillantes sur la pectose. La pectine doit être considérée comme un acide faible ; elle ne précipite pas l'acétate neutre de plomb, se change en acide pectique sous l'influence des bases solubles ;

« 3° La pectine, soumise pendant un certain temps à l'action de l'eau bouillante, acquiert la propriété de précipiter l'acétate neutre de plomb, et se transforme en un nouveau corps, que j'ai nommé *parapectine.* La parapectine est neutre aux réactifs colorés ; elle se trouve dans les sucs des fruits arrivés à un état complet de maturation ;

« 4° La parapectine se transforme, sous l'influence des acides, en une substance que j'ai nommée *métapectine.* La métapectine présente les propriétés d'un acide faible ; elle rougit la teinture de tournesol, précipite le chlorure de baryum : on pourrait lui donner le nom d'*acide métapectinique ;*

« 5° Les corps précédents forment des composés solubles avec un certain nombre d'acides, et principalement avec les acides sulfu-

rique et oxalique. Ces combinaisons sont incristallisables et précipitables en gelée par l'alcool ;

« 6° On trouve dans le tissu des végétaux, à côté de la pectose un ferment particulier que j'ai nommé *pectase*, et qui a la propriété de transformer successivement la pectine en deux acides gélatineux, qui sont l'acide pectosique et l'acide pectique ; ce phénomène se produit à l'abri de l'air sans dégagement de gaz, et constitue la *fermentation pectique*, qui peut être comparée à la *fermentation lactique*. La pectase existe dans les végétaux sous deux états : à l'état soluble et à l'état insoluble ;

« 7° Lorsque la pectine est soumise à l'action de la pectase, le premier acide qui se forme est un acide nouveau, que j'ai nommé *pectosique ;* il diffère de l'acide pectique par sa solubilité complète dans l'eau bouillante ;

« 8° L'acide pectosique se transforme en acide pectique par l'action prolongée de la pectase ; les deux acides pectosique et pectique prennent encore naissance lorsque la pectine est mise en présence d'un alcali libre ou carbonaté, ou bien sous l'influence de la chaux, de la baryte et de la strontiane ;

« 9° L'acide pectique se dissout en quantité considérable dans les sels alcalins neutres, et surtout dans les sels ammoniacaux qui contiennent un acide organique ; il forme alors des sels doubles gélatineux à réaction acide, et précipitables en gelée par l'alcool ;

« 10° L'acide pectique, maintenu pendant plusieurs heures dans l'eau bouillante, se dissout complétement et se transforme en un acide nouveau, l'*acide parapectique ;*

« 11° L'acide parapectique se change, sous l'influence prolongée de l'eau, en un acide énergique, l'*acide métapectique*. Ces deux derniers acides prennent naissance dans plusieurs circonstances, et principalement dans la réaction des acides, des alcalis ou de la pectase sur la pectine et l'acide pectique ; ils jouissent de la propriété de décomposer par l'ébullition le tartrate double de potasse et de cuivre, comme la glucose ;

« 12° Les substances gélatineuses, exposées à une température de 200°, dégagent de l'eau et de l'acide carbonique, et se transforment en un acide noir, pyrogéné, que j'ai nommé *acide pyropectique ;*

« 13° Les substances gélatineuses présentent tous les caractères génériques des acides ; leur capacité de saturation et leur énergie augmentent à mesure qu'elles s'éloignent de la pectose ; elles pa-

raissent toutes dériver d'une molécule ternaire $C^8H^5O^7$, et ne diffèrent entre elles que par de l'eau ;

« 14° Les propriétés des substances gélatineuses des végétaux permettent d'expliquer les altérations qu'un fruit éprouve lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, ainsi que la formation des gelées végétales. Les gelées végétales peuvent être produites, 1° par la transformation de la pectine en acides pectosique et pectique sous l'influence de la pectase ; 2° par la combinaison de l'acide pectique avec les sels organiques contenus dans les fruits ;

« 15° La pectose, contenue dans les fruits verts, se transforme successivement, pendant la maturation, en pectine, en métapectine et en acide métapectique. Ces changements se déterminent sous l'influence des acides et de la pectase.

« On voit, d'après ce résumé, qu'après avoir déterminé la nature et les principales propriétés des substances qui constituent la pulpe d'un certain nombre de fruits, j'ai été conduit à reconnaître que les corps gélatineux des végétaux éprouvaient, sous l'influence des réactifs, des modifications qui sont entièrement comparables à celles qu'ils subissent pendant l'acte de la végétation. Dans le second mémoire que je publierai prochainement sur la maturation des fruits, j'essayerai d'apprécier, au moyen de l'analyse, les différents changements qui s'opèrent dans le suc d'un fruit pendant la maturation. »

330. — Sur le développement et la composition des conferves ; par M. Mitscherlich (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIII, p. 158).

Ce mémoire est le commencement d'un grand travail que M. Mitscherlich a entrepris, sur le développement des conferves. Le végétal qui a servi à ses expériences est la *conferva glomerata*, qui se prête le mieux à l'étude, par la netteté de ses cellules et qui a déjà été le sujet d'une étude anatomique de la part de M. Mohl.

Pour étudier le développement des cellules, on dispose les conferves entre deux lames de verre et on entretient l'humidité nécessaire au moyen d'un fil de coton, dont les extrémités plongent dans de l'eau dont le niveau était situé très-peu au-dessous de celui de la plaque de verre.

Les cellules qui augmentent rapidement, sont entourées d'une pellicule qui résiste beaucoup mieux que les cellules à l'action des acides ; de sorte qu'en versant une goutte d'acide sulfurique, le

tissu cellulaire se dissout et il ne reste plus que l'enveloppe mucilagineuse qui entourait le végétal.

Les cellules brunissent au contact de l'iode; si l'on ajoute un peu d'acide sulfurique cette substance brune devient bleue, se dissout ensuite et la couleur bleue disparaît.

Les cellules renferment une masse gélatineuse colorée par de la chlorophylle qui se dissout au contact d'un peu d'acide chlorhydrique faible. L'iode colore en brun cette matière gélatineuse qui résiste à l'acide sulfurique plus longtemps que la cellulose; chauffée avec de l'acide nitrique puis traitée par l'ammoniaque il se produit du xanthoprotéate d'ammoniaque.

A une certaine époque du développement, les noyaux que renferme la matière gélatineuse grossissent et deviennent opaques; l'iode y décèle facilement la présence de l'amidon.

Le cadre de cet ouvrage ne nous permet pas de résumer les observations anatomiques et physiologiques que M. Mitscherlich a faites sur la *conferva glomerata*; nous ne pouvons pas non plus présenter de conclusions puisque nous n'avons sous les yeux que le premier mémoire; nous n'avons donc plus qu'à ajouter les résultats fournis par l'analyse de cette conferve.

Le végétal analysé avait été recueilli dans les réservoirs d'eau des jardins; et comme il était toujours imprégné d'un peu de poussière, M. Mitscherlich a dû, pour déterminer les cendres, brûler le végétal d'une manière particulière; il l'a donc desséché d'abord dans un tube de verre pesé d'avance; puis le poids de la substance sèche étant connu, il introduisit le tube dans un autre et il opéra la combustion dans un courant d'oxygène; le résidu constituait la cendre dont la quantité était facile à déterminer par une nouvelle pesée.

L'azote fut dosé à part.

La substance avait perdu son eau à une température inférieure à 120°. Elle résista à une chaleur de 130° sans se décomposer.

100 parties de la conferve renfermaient :

Carbone	45,70
Hydrogène	5,83
Oxygène	30,60
Azote	5,60
Cendres	12,27

Les cendres renfermaient :

Sulfate de potasse	0,16
Chlorure de potassium	0,05
Phosphate de chaux	1,53
Carbonate de chaux	2,14
Carbonate de magnésie	0,62
Argile	0,42
Sable / Silice	7,35 p. 100.

Le carbonate de chaux était, en partie, implanté en petits cristaux à la surface du végétal.

La multiplication des cellules de cette conferve dans les circonstances peu favorables où M. Mitscherlich a opéré, fait comprendre le rapide développement de ce végétal dans les fossés où il se trouve à la fois en présence de l'air et de la lumière; et comme il consiste essentiellement en ligneux et en substance protéique on conçoit pourquoi le dépôt humeux qui se rencontre au fond de pareils fossés produit un engrais si recherché.

Mais en même temps ces conferves, en voie de décomposition, sont la source principale de ces dangereux miasmes qui émanent des marais qui se dessèchent.

331. — Nouveau procédé de culture de la vigne; par M. Persoz (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 561).

Dans les engrais propres à la culture de la vigne, il est des matières qui servent, les unes exclusivement à l'accroissement de la cellule, c'est-à-dire du bois, les autres au développement du germe (fruit ou raisin), et l'action de ces substances, au lieu d'être simultanée, doit être successive.

« Quand il s'agit de favoriser le développement des sarments, la manière de les traiter est celle-ci : on les recouvre, après qu'ils ont été couchés dans la fosse, de 6 à 7 centimètres d'une terre dans laquelle on a mélangé, pour chaque mètre carré de surface de la fosse, 3 kilogrammes d'os pulvérisés, $1^{kil},500$ de rognures de peaux, débris de tannerie, cornes, sabots, etc., 500 grammes de plâtre.

« Quand, au bout d'un an ou deux, suivant les cas, les bois sont suffisamment développés, on fournit aux racines des sels potassiques qui doivent déterminer la pousse du raisin. A cet effet, on répand au-dessus de la fosse, à une distance de 7 à 8 centimètres des souches enterrées, 2 kilogrammes par mètre carré de surface d'un mélange formé de 3 kilogrammes de silicate de potasse et de 1 kilogramme de phosphate double de potasse et de chaux. On comble alors la fosse, et les racines ont, pour longtemps, la quantité de potasse qui leur est nécessaire. Pour prévenir l'épuisement de celle-ci, il est bon de déposer chaque année, au pied des ceps, une certaine quantité de marc de raisin ; ce marc, fournissant 2,5 pour 100 de carbonate potassique, restitue annuellement à la fosse une bonne quantité de la potasse qu'il avait enlevée.

« Jusqu'à présent, le succès d'une récolte, toutes circonstances égales d'ailleurs, dépend en grande partie des influences atmosphériques : ainsi, qu'un pied de vigne exigeât 10 parties de potasse pour porter des fruits, si l'action de la chaleur et de la pluie sur les roches et sur les terres en état de décomposition n'en pouvait fournir que 5, la récolte était manquée. »

Le système de culture de l'auteur doit parer à ce danger, dans lequel la vigne y aura constamment une nourriture convenable ; en garantissant au vigneron qui en fera l'application la quantité des produits, l'auteur ne prétend point lui en assurer la qualité, celle-ci dépendant toujours de la température.

332. — Recherches comparatives des substances minérales contenues dans les différentes parties du marronnier d'Inde (æsculus hippocastanum); par M. E. Wolff (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 385).

Dans ce volumineux mémoire, M. Wolff consigne et discute les résultats qu'il a obtenus en examinant la répartition qualitative et quantitative des substances minérales dans les différents organes des végétaux ; de plus, il s'est attaché à rechercher les modifications que les combinaisons chimiques éprouvent quand elles passent d'un organe à l'autre, et enfin à déterminer l'influence que ces matières peuvent exercer sur le développement de la substance organique.

L'auteur convient lui-même qu'il n'a pu remplir ce programme ; son travail, très-étendu sans doute, doit servir de point de départ

à d'autres recherches de ce genre; néanmoins il en résulte déjà quelques données qui montrent tout ce qu'on a à attendre de travaux conçus sous ce point de vue.

Les expériences de M. Wolff portent sur deux marronniers d'Inde de provenance différente. L'un d'eux est venu dans un terrain montagneux, à base de porphyre, aux environs de Halle; par sa situation, il était souvent dans le cas d'être arrosé de matières animales. C'est lui qui a spécialement fourni les matériaux de ce travail. L'autre marronnier a pris racine aux environs de Magdebourg, dans une forêt très-riche en humus, et exposée, au printemps, à de fréquentes inondations de l'Elbe; il était beaucoup plus développé que le premier, et ses fruits étaient moins épineux que ceux du marronnier de Halle.

La dessiccation a été opérée à une température située entre 100 et 110°; l'incinération a été faite d'après la méthode de M. H. Rose (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 374). Les cendres éliminées ont toujours été divisées en 2 parties : en cendres solubles dans l'eau et cendres insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides. Ces analyses ont été faites séparément. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Composition des Cendres des différents organes du Marronnier d'Inde.

	I. Écorce.	II. Bois (jeune).	III. Pétiole.	IV. Jeunes feuilles.	V. Pédoncules.	VI. Calice et Ovaire.	VII. Étamines.	VIII. Pétales.	IX. Fruits verts.	X. Écorce brune du fruit mûr.	XI. Subst. interne des fruits mûrs.		XII. Écorce verte des fruits mûrs.	
											a de Halle	*b* de Magdebourg.	*a* de Halle	*b* de Magdebourg.
Eau perdue à 100 degrés par la substance fraîche.....	54,98	48,45	83,41	75,41	85,38	83,23	83,60	86,45	81,30	60,91	52,88	49,67	82,70	81,12
Cendres fournies par 100 parties de substances sèches.	7,85	1,05	13,38	9,08	10,53	6,65	6,56	6,03	4,37	1,70	3,36	2,26	7,29	4,53
Chaux.....	47,70	32,58	18,04	25,48	7,65	9,54	10,81	10,68	8,37	13,54	9,42	10,20	6,46	8,14
Magnésie.....	1,06	3,70	2,53	2,27	1,08	4,57	2,43	3,01	1,99	1,94	0,48	0,36	0,86	0,68
Potasse	5,23	13,34	24,93	18,45	47,15	45,59	44,80	44,09	44,16	37,63	48,53	36,67	47,48	54,02
Chlorure de potassium..... .	3,64	9,67	21,40	9,24	8,91	3,88	4,58	6,20	8,46	9,02	3,48	19,38	15,42	2,20
Acide sulfurique.....	0,00	0,00	3,13	7,92	2,90	traces	traces	traces	3,08	2,94	1,36	1,02	0,76	1,22
Id. phosphorique.....	3,75	14,58	12,32	19,48	14,07	12,94	15,33	13,31	17,55	15,36	18,74	19,15	3,98	5,40
Id. carbonique.....	37,92	24,16	16,78	12,89	17,64	22,17	21,47	21,58	15,75	18,88	17,83	13,07	24,61	27,97
Silice.....	0,70	1,97	0,87	4,27	0,60	1,31	0,58	1,13	0,64	0,69	0,16	0,15	0,43	0,37
Partie soluble dans l'eau.....	11,35	29,21	59,38	39,77	81,16	72,70	72,17	72,20	77,77	68,77	78,85	77,02	85,37	81,96
Id. insoluble dans l'eau.....	88,65	70,79	40,62	60,23	18,84	27,30	27,83	27,80	22,23	31,23	21,15	22,98	14,63	18,04
Rapport entre ces deux parties.	1 : 8					8 : 3								

On voit dans ce tableau la confirmation de ce fait déjà connu, à savoir, que dans les arbres le carbonate de chaux domine en général dans l'écorce et dans le bois; qu'il diminue dans les pousses vertes, et qu'il disparaît dans les fruits qui renferment, par contre, beaucoup plus de carbonate de potasse que n'en renferme l'écorce ou le bois. De plus, on voit l'acide phosphorique s'accumuler dans le pédoncule et le fruit proprement dit, tandis que l'acide sulfurique et la silice dominent dans les feuilles.

2) Si des nombres, consignés dans le tableau, on retranche tout ce qui n'appartient pas aux bases combinées avec les carbonates, et si on calcule ces bases en centièmes, on trouve, pour l'oxygène des bases contenues dans l'écorce, 27; dans les feuilles et le bois le nombre 24; celles des pétioles et de l'écorce brune, du fruit mûr, 21, et dans les autres organes examinés, 18, et ces nombres sont entre eux dans le rapport arithmétique :: 9,877 : 6.

3) Le rapport entre les cendres solubles et les cendres insolubles dans l'eau sont très-simples pour toutes les parties des plantes; dans la séve qui circule entre le bois et l'écorce ce rapport est de 4 : 6; dans le bois jeune, il est de 3 : 7; dans les pétioles, de 6 : 4; dans les feuilles, de 4 : 6; dans les pédoncules, de 2 : 9; dans le calice, les étamines et les pétales, de 3 : 8; dans les fruits verts et la partie intérieure du fruit mûr, de 2 : 7; enfin, dans l'écorce externe, ce rapport est de 2 : 9.

4) La composition de la cendre de l'écorce s'accorde avec celle du bois quand on retranche 80 pour 100 de carbonate de chaux de la partie insoluble des cendres d'écorce, et qu'on calcule le reste en centièmes. Il suit de là que, pendant sa formation, l'écorce absorbe d'abord le carbonate de chaux de la séve, et que les cendres pures de l'écorce de la jeune plante consistent, à peu près exclusivement, en carbonate de chaux pur.

5) Dans le passage de la séve du jeune bois dans les pousses vertes, les substances minérales se distribuent d'une manière bien intéressante : la partie insoluble des cendres de bois diffère de celle des pétioles par 30 pour 100 de carbonate de chaux que les premiers renferment en plus; et si après avoir défalqué le carbonate de chaux on calcule le reste des cendres de bois en centièmes on trouve exactement les nombres fournis par l'analyse directe des parties insolubles des cendres de pétioles.

La partie insoluble des cendres de feuilles ne diffère de celle des

pédoncules que par 10 pour 100 de carbonate de chaux, et quand on retranche cette quantité, on trouve encore, entre les cendres insolubles de ces deux organes, l'identité que nous avons signalée tout à l'heure entre les substances minérales insolubles du bois et des pédoncules.

De plus, il est constaté que la silice passe du bois aux feuilles où on la trouve en abondance, tandis que les pédoncules, les fleurs et les fruits en renferment beaucoup moins.

Les parties solubles des cendres de feuilles et de pédoncules se laissent également dériver de celles du bois; en ajoutant à ces dernières 15 pour 100 de chlorure de potassium et 15 pour 100 de sulfate de potasse, on obtient la composition en centièmes de la partie soluble des cendres de pédoncules qui donnent à leur tour la composition des cendres solubles des feuilles, quand on ajoute à celles-ci 60 pour 100 de sulfate de potasse.

6) Les transformations que la séve subit en passant du bois dans les pédoncules sont tout aussi simples que celles qu'on vient de reconnaître dans les pétioles et les feuilles. Les parties minérales insolubles dans l'eau s'accordent pour les deux organes si l'on retranche des cendres de bois 50 pour 100 de carbonate de chaux, et qu'on réduise en centièmes les 50 parties qui restent. De même, en retranchant de la partie soluble des cendres de pédoncules 15 pour 100 de chlorure de potassium, et en y ajoutant 25 pour 100 de phosphate de potasse et 15 pour 100 de sulfate de potasse, on obtient les nombres fournis par les cendres solubles du bois.

Les pédoncules renferment l'acide phosphorique en combinaison avec la potasse; dans le bois, l'écorce, les pétioles et les feuilles, cet acide est uni à la chaux; aussi l'eau n'enlève-t-elle pas trace d'acide phosphorique aux cendres de ces organes. M. Wolff ne croit pas que le phosphate de potasse soit entré comme tel dans le végétal; il croit qu'il s'est formé par double décomposition au moyen du phosphate de chaux et du carbonate de potasse.

Sous le rapport des cendres, les organes floraux diffèrent peu de la composition des pédoncules; cependant la magnésie y remplace parfaitement la chaux, et les phosphates y sont un peu moins abondants.

7) Les éléments qui composent la partie insoluble des cendres des fruits verts sont les mêmes que ceux des cendres insolubles des pédoncules; il en est de même des parties solubles des cendres de

ces deux organes, à l'exception toutefois, du phosphate de potasse, qui est plus abondant dans les fruits.

8) En prenant la moyenne des principes de la cendre du fruit proprement dit et de l'enveloppe verte, on remarque qu'elle s'accorde avec celle des pédoncules quand, à la partie insoluble de ces dernières, on ajoute 20 pour 100 de carbonate de chaux, et à la partie soluble 80 pour 100 de carbonate de potasse.

Quant aux rapports qui existent entre le fruit proprement dit et l'enveloppe verte, ils sont fort simples. Le fruit ne renferme pas trace de carbonate de chaux, tandis que l'enveloppe en contient 20 pour 100. D'un autre côté, la partie soluble de l'enveloppe verte renferme 20 pour 100 de carbonate de potasse, tandis que tout le phosphate de potasse rentre dans le noyau sans qu'il s'en arrête la moindre trace dans l'enveloppe verte.

9) On voit encore dans ces recherches que : plus que les autres substances minérales, le sulfate de potasse a la tendance de s'accumuler dans les parties extérieures du végétal, et notamment dans les feuilles, et que ce phénomène s'opère dès la floraison, puisque, à cette époque, le bois et l'écorce ne renferment plus d'acide sulfurique.

10) Ces recherches ne semblent pas prouver que le soufre était contenu dans le végétal comme tel; de même encore le phosphore.

11) En comparant les cendres des différents organes des marronniers, et surtout celles des fruits venus, comme on a vu, de deux localités différentes, on voit que la substitution d'une base par une autre n'a lieu qu'entre la chaux et la magnésie, et que cette substitution même ne se produit que dans d'étroites limites; mais il n'y a aucun cas qui prouve que la potasse puisse se substituer à l'une ou à l'autre de ces deux bases. De plus, M. Wolff semble hésiter à admettre que la soude puisse remplacer la potasse, ainsi que le pense M. Liebig.

12) Quand on compare les résultats analytiques obtenus avec les cendres des fruits des deux localités, on reconnaît que le chlorure de potassium est contenu presque entièrement dans la partie interne du fruit, quand ce dernier a été fourni par le marronnier de Magdebourg, tandis que ce chlorure se rencontre spécialement dans l'écorce verte, chez le fruit du marronnier de Halle.

333. — Action du protoxyde d'azote sur les plantes; par M. Vogel (*Rapport annuel sur les progrès de la chimie*, 1848, p. 163).

Il résulte des recherches que M. Vogel a entreprises sur l'action que le gaz protoxyde d'azote exerce sur les plantes que :

1° Ce gaz n'exerce aucune action sur la germination des semences, ni sur le développement des végétaux.

2° Les parties vertes ne le décomposent pas même sous l'influence d'une forte insolation.

3° Les graines peuvent être conservées pendant longtemps dans ce gaz sans perdre la faculté de germer.

334. — Études de physiologie végétale faites au moyen de l'acide arsenieux; par M. Ad. Chatin (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 105). — **Même sujet;** par M. Filhol (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XIV, p. 401).

Le travail de M. Chatin dont nous avons déjà exposé les principaux résultats (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 679), est aujourd'hui présenté avec plus de développements.

Ses conclusions sont ainsi résumées :

A. *Effets de l'acide arsenieux sur les végétaux.*

Qu'une plante soit prise au hasard, et qu'après en avoir mis à découvert quelques racines, on l'arrose de plusieurs litres de solution arsenicale à $\frac{1}{2000}$, presque jamais elle ne succombera dans les trois premiers jours de l'expérience, et souvent elle se rétablira après avoir éprouvé de graves symptômes, tels que l'arrêt de sa croissance, la coloration en jaune ou même la dessiccation de ses feuilles.

Sous l'influence de l'arsenic, les tissus des plantes se colorent, et, comme on pouvait s'y attendre, la coloration a d'abord son siége dans les faisceaux fibreux que traversent en abondance les liquides puisés dans le sol. Chez beaucoup de plantes, et notamment dans la balsamine, les 5 faisceaux fibreux qui existent sur toute la longeur des mérithalles sont déjà entièrement noirs, que les tissus intermédiaires paraissent encore sains, et que la plante ne semble pas souffrir. De tels faits sont incompatibles avec l'opinion de M. Targioni-Tozzetti, suivant laquelle *les plantes vivantes n'absorberaient pas l'acide arsenieux.*

Les effets de ce poison sur les plantes sont, d'ailleurs, modifiés par diverses conditions *intérieures et extérieures.*

L'âge a, sur ces effets, une influence moins sensible que le *tempérament*, et les sexes ne modifient en rien les phénomènes.

L'espèce est, de toutes les conditions propres aux végétaux, celle qui a manifesté l'influence la plus grande. Les phanérogames périssent généralement avant les cryptogames, et les dicotylédones avant les monocotylédones. On peut citer, comme les extrêmes de la série, d'un côté le *mucor mucedo* et le *penicillum glaucum*, qui croissent sur l'acide arsenieux humide ; de l'autre, la sensitive et la plupart des légumineuses, que l'arsenic tue souvent en quelques heures.

L'*air agité* hâte l'instant de la mort des plantes fixées encore par leurs racines au sol arsenifère ; il tend, au contraire, à faire disparaître les phénomènes toxiques chez celles qui ont été transplantées dans un sol naturel, subséquemment à l'absorption d'une certaine quantité d'acide arsenieux. L'*air en repos* exerce une action inverse de la précédente.

Si l'on considère l'*état hygrométrique de l'air*, on trouve que les effets de l'humidité correspondent à ceux de son repos, et la sécheresse à son agitation.

L'*eau du sol* modifie, à son tour, les effets du poison. Si elle est abondante, elle hâte soit le développement, soit la disparition du phénomène toxique, suivant que la plante tient au sol empoisonné, ou a été transplantée après l'absorption du poison.

Une *lumière vive* est toujours nuisible ; j'ai même remarqué que chez les plantes inégalement éclairées, le côté tourné vers l'obscurité est constamment le dernier à périr.

L'élévation de *la température* (dans les limites de la végétation possible), fatale aux végétaux qui tiennent au sol rendu arsenical, est favorable à ceux qu'on a portés en terre naturelle subséquemment à l'absorption du poison. Si le sol, au lieu d'être humide, se rapprochait de l'état de sécheresse, les phénomènes qui précèdent seraient plus ou moins intervertis.

L'*électricité par influence*, agissant avec continuité, retarde l'empoisonnement des plantes au pied desquelles on verse la solution arsenicale ; mais, dès que de fâcheux symptômes se sont montrés, elle les rend plus graves.

On augmente les effets toxiques en tirant des *étincelles* d'une

plante végétant dans un sol arsenical, et l'on diminue alors ces mêmes effets, s'il ne reste plus dans la terre de poison à absorber.

L'action de l'*électricité par influence*, agissant avec intermittence, est nulle ou peu sensible.

Si l'on considère l'*influence actuelle des saisons*, on trouve que l'*été* hâte l'apparition des symptômes de l'empoisonnement, en même temps qu'il les rend plus graves, et cependant moins durables ; que l'*hiver* a une influence opposée à celle de l'été ; que le *printemps* et l'*automne* représentent la moyenne des saisons précédentes.

L'harmonie de ces résultats avec ceux donnés par la chaleur et la lumière (agents qui impriment leur principal caractère aux saisons) conduit à regarder l'influence des saisons comme étant la résultante de plusieurs forces représentées par les agents physiques.

Relativement à l'action des saisons antérieures, M. Chatin arrive à cette conséquence générale, que chacune de ces saisons imprime aux plantes une modification qui traduit son influence propre de telle sorte, que, chez les individus âgés de plusieurs saisons, les phénomènes se compliquent de tous ceux qu'auraient déterminés en particulier les diverses saisons pendant lesquelles ils ont vécu.

B. *Résultats des recherches chimiques.*

Si l'on soumet à l'analyse, des plantes végétant dans une terre arrosée, la veille, de solution arsenicale, on trouve que le poison a été porté par l'absorption dans tous les organes, entre lesquels il se répartit inégalement. Il s'accumule dans le réceptacle des fleurs (*helianthus*, *rudbeckia*) ; cet arome est encore fort abondant dans les parties foliacées, mais devient de plus en plus rare dans les fruits, les semences, les tiges, les racines et les pétales.

A l'absorption du poison succède son *élimination*, qui est complète lorsque la plante survit assez longtemps. C'est là un fait capital, qui se modifie sous les influences suivantes :

L'espèce a une action marquée. Tandis qu'il suffit de six semaines aux lupins et aux haricots pour se débarrasser de tout l'acide arsenieux qu'ils peuvent absorber sans périr, il faut, à la plupart des autres herbes dicotylédones, de trois à cinq mois pour donner le même résultat, et les monocotylédones retiennent, en général, des traces de poison pendant plus de six mois ; le

lichen des rennes était encore très-arsenical deux ans après le commencement des expériences.

Le *jeune âge* favorise l'excrétion, sur laquelle les *sexes* n'ont aucune influence.

L'*air* est-il *sec* et *agité*, l'élimination est rapide. Le contraire arrive si les plantes empoisonnées sont exposées à un air calme et humide.

L'*élévation de la température* agit comme un air agité et sec.

L'humidité du sol est aussi favorable à l'élimination, que retarde une *lumière vive* et continue.

L'*obscurité* continue n'est pas toutefois aussi favorable à l'excrétion qu'une alternative d'un peu de lumière et de beaucoup d'obscurité.

L'*électricité* favorise la fonction excrétoire chez les plantes soumises à une série d'étincelles; elle ralentit, au contraire, cette fonction, ou n'a qu'un effet négatif, si on la fait agir par influence continue ou intermittente.

L'action des saisons sur l'élimination est des plus marquées; le printemps et l'automne lui sont le plus favorables : vient ensuite l'été, et, au dernier rang, l'hiver. Si cependant l'été est humide, comme en 1845, il prend rang avant l'automne.

En tenant compte d'une cause d'erreur relative à l'absorption (ce qui est facile, en ne comparant que des végétaux transplantés en terre naturelle, postérieurement au jour de l'empoisonnement) du poison, on trouve que les circonstances extérieures qui diminuent ou augmentent les effets toxiques sont précisément celles qui, dans un rapport constant, facilitent ou entravent l'excrétion. Il résulte, en outre, de la comparaison des effets toxiques et de la faculté d'élimination que possèdent les diverses plantes, que l'*excrétion s'effectue d'autant plus promptement chez une espèce donnée, que celle-ci est plus sensible aux effets du poison.*

L'acide arsenieux que les plantes ont absorbé entre en combinaison avec les bases alcalines que leurs sucs renferment toujours. C'est le sel très-soluble qui résulte de cette union que les racines éliminent.

L'analyse du sel, peu de temps après l'excrétion de l'arsenite soluble, permet d'y retrouver celui-ci; mais bientôt l'acide arsenieux forme un composé insoluble avec la base du sel calcaire.

L'action des pluies, qui tend à porter l'arsenite excrété, au delà de la sphère d'absorption des racines, et la production d'arsenite de chaux, sont les causes qui limitent la résorption du poison.

Le chlorure de calcium est le contre-poison de l'acide arsenieux absorbé par les plantes.

L'inutilité de l'arsenicage des céréales, et l'explication des résultats négatifs obtenus par MM. Thénard, Orfila, Soubeiran, Girardin, etc., dans la recherche de l'arsenic dans les blés mûrs et arseniqués au moment des semailles, résultent évidemment de l'ensemble de ces recherches.

Les expériences auxquelles M. Filhol s'est livré sur le même sujet, confirment de tout point les résultats obtenus par M. Chatin.

M. Filhol fait remarquer, en outre, que l'absorption de l'acide arsenique produit des effets plus prompts que celle de l'acide arsenieux. Les fruits sont aussi moins endommagés par l'arsenic lorsqu'ils sont arrivés à leur maturité.

335.— Sur quelques combinaisons protéiques des végétaux; par M. Mulder. — **Sur la protéine de la chair musculaire;** par le même. — **Sur la composition du tissu musculaire des poissons; Sur l'albumine soluble des poissons;** par M. Baumhauer. — (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIV, p. 503, 505 et 506, et t. XLV, p. 120).

Voici de nouveaux documents pour l'histoire de la protéine déjà traitée dans les précédents Annuaires.

Les *combinaisons végétales* que M. Mulder a examinées sont la gélatine, l'albumine soluble, l'albumine insoluble et la légumine.

Sous le rapport de sa réaction comme composé sulfuré, la gélatine végétale se comporte comme l'albumine animale; la propriété par laquelle elle se distingue des autres substances protéiques, réside dans sa solubilité dans l'alcool; cependant il existe encore une matière qui possède cette propriété; elle s'obtient en grande quantité quand on prépare la caséine.

M. Mulder n'a fait qu'un dosage de soufre; d'après les résultats, la composition de la gélatine doit être :

Carbone	53,9
Hydrogène	7,0
Azote	15,5
Oxygène	22,6
Soufre	1,0

Albumine soluble. — Dans une ancienne expérience, M. Mulder obtint 0,8 pour 100 de soufre; l'albumine du froment lui a fourni 1,04 pour 100 de soufre, et celle du seigle, 0,77 pour 100. Il en conclut que l'albumine végétale diffère de celle des animaux par une différence en moins, du *sulfamide.*

L'*albumine insoluble* se rencontre dans les céréales; elle ne peut en être extraite ni par l'eau, ni par l'alcool; il ne faut pas la confondre avec la *fibrine végétale,* qui est un mélange de cellulose et d'albumine soluble.

Voici comment M. Mulder prépare l'albumine insoluble : on épuise le gluten de Beccaria par l'eau bouillante d'abord, puis par l'alcool bouillant ; on place le résidu dans une lessive très-faible de potasse ; au bout de quelques jours on filtre pour séparer la cellulose qui est insoluble. Au contraire l'albumine végétale s'est dissoute dans la potasse ; on la précipite par l'acide acétique, on lave avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther, et on sèche à 130°.

Brûlée avec un mélange de nitre et de soude, l'albumine soluble a laissé 0,66 pour 100 de soufre.

La *légumine* a été extraite du son d'amandes, de la farine de pois et de l'avoine ; ces substances furent épuisées par l'eau froide et la dissolution fut précipitée par l'acide acétique. Une partie du précipité fut ensuite dissoute dans de l'ammoniaque étendue et précipitée de nouveau par l'acide acétique. Le précipité a été séché à 100°.

Voici les résultats analytiques que M. Mulder a obtenus avec des légumines de diverse origine :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	50,42	49,97	50,33	50,7
Hydrogène....	6,55	6,81	6,52	6,6
Azote.....	17,30	16,63	15,60	15,8
Oxygène.....	24,19	23,38	23,60	23,7
Soufre.....	0,32	0,33	0,76	0,8
Phosphore....	1,05	1,65	2,37	2,4
Cendres.....	0,17	1,23	0,77	»

N° I est la légumine d'amandes épuisée par l'alcool et l'éther.
N° II, légumine de pois verts purifiée de la même manière.
N° III est cette substance brute.
N° IV a été retirée de l'avoine.

Protéine de la chair de veau. — Cette substance a fourni à l'analyse les nombres suivants :

Carbone	54,5
Hydrogène	7,1
Azote	14,2
Oxygène	22,4
S^2O^2	1,8

La protéine fut préparée de la même manière que celle de poisson que M. Baumhauer a analysée ; voici comment ce chimiste l'a obtenue : après avoir été lavée et dépouillée de la peau et des arêtes, la chair des poissons fut hachée menue et pétrie avec de l'eau distillée, tant qu'il se dissolvait quelque chose ; la fibre musculaire s'étant transformée dans une bouillie gélatineuse, on la fait passer à travers un tamis et on chauffe la masse à 80 ou 90°. La substance, ainsi traitée, renferme encore des matières minérales dont on la débarrasse au moyen de l'acide acétique dans lequel la substance protéique se gonfle considérablement ; on la jette sur un filtre et on la lave avec de l'eau bouillante ; puis, après l'avoir séchée, on l'épuise par l'alcool et l'éther, et on la sèche à 120° C.

Voici les nombres que M. Baumhauer a obtenus avec la chair de plusieurs espèces de poissons :

	Chair du *solia vulgaris.*	Chair du *rhombus barbatus.*	Chair du *gadus merlangus.*
Cendres	1 p. 100.	»	1,47 p. 100.
Carbone	53,14	53,69	»
Hydrogène	6,99	7,11	»
Oxygène	15,49	15,40	1,250
Soufre	0,84	»	»

La chair, qui a fourni les précédents nombres, ayant été dissoute dans la potasse faible, puis précipitée par l'acide acétique, on soumit le produit à une nouvelle analyse après l'avoir lavé avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther bouillants.

La substance, séchée à 120 degrés, a donné les nombres suivants :

	Solia vulgaris.		*Rhombus barbatus.*	*Gadus merlangus.*	
Cendres.....	0,403	p. 100.	»	0,27	p. 100.
Carbone.....	54,67		54,78	»	
Hydrogène,...	6,91		7,05	»	
Azote.....	»		14,79	»	
Soufre.....	0,67-0,53		»	1,468	
Phosphore....	0,36		»	»	

Le soufre de ces substances se trouve dans un état tel qu'il n'agit ni sur la potasse bouillante, ni sur les sels de plomb, ni sur une lame d'argent.

M. Baumhauer a aussi examiné l'albumine soluble des trois espèces de poissons que nous venons de nommer. Il l'a préparée en épuisant, par l'eau froide, la chair de poisson bien divisée, filtrant et faisant coaguler à 50° environ. Le coagulum fut ensuite lavé avec de l'eau bouillante, de l'alcool et de l'éther, et séché à 120°.

Voici les résultats analytiques :

	Rhombus barbatus.		*Gadus merlangus.*	
Cendres.....	1	p. 100.	0,50	p. 100.
Soufre.....	1,03		1,314	
Phosphore.....	0,72		0,00	

En dissolvant le coagulum dans la potasse et précipitant par l'acide acétique, M. Baumhauer obtient des nombres à l'aide desquels il construit la formule :

$$20(C^{36}H^{27}Az^{4}O^{10} + HO) + 3S^{2}O^{2}.$$

Et en dissolvant ce même coagulum dans l'acide acétique bouillant et ajoutant à la dissolution de l'ammoniaque, de manière cependant à laisser à la liqueur une réaction acide, M. Baumhauer obtient un autre précipité auquel il attribue la formule

$$10(C^{36}H^{27}Az^{4}O^{10}) + 4(SAzH^{2} + HO).$$

336. — Température que peuvent supporter les sporules de l'oïdium aurantiacum sans perdre leur faculté végétative; par M. Payen (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXVII, p. 4).

Exposées au bain-marie dans des tubes à 100, 105 et 120 degrés,

pendant une demi-heure, puis semées sur des tranches de pain maintenues dans l'air humide à + 20°, ces sporules ont développé la végétation rouge, tandis que les tranches des mêmes pains, exemptes de l'ensemencement, n'ont montré que les moisissures blanches, brunes ou verdâtres habituelles.

Les sporules, chauffées dans un tube jusqu'à 140°, avaient perdu leur coloration rougeâtre, et acquis une teinte fauve prononcée ; ces sporules n'ont pu reproduire sur le pain la végétation spéciale.

Ainsi, les températures de 105 à 120°, même dans l'air humide, ne détruisent pas la faculté végétative des sporules de l'*oïdium aurantiacum ;* on comprend donc que ces petits corps puissent résister à la cuisson du pain, notamment dans certaines parties internes où la température atteint à peine 100°.

Sans aucun doute, la température à laquelle la croûte se forme, et qui dépasse 200°, suffit pour altérer profondément les sporules et détruire leur vitalité.

Enfin, il résulte de ces faits que la farine, qui contient des sporules de l'*oïdium aurantiacum*, introduit dans le pain des germes capables de développer la végétation spéciale à fructification rouge orangé.

337. — Sur les produits de distillation sèche des matières animales ; par M. Anderson (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 153).

C'est la première partie d'un grand travail que M. Anderson a entrepris sur toutes les matières animales ; il examine ici les produits obtenus, en soumettant les os ou d'autres matières gélatinifères à la distillation sèche, et il envisage ces produits comme identiques à l'huile connue sous le nom d'*huile de corne de cerf :* comme cette huile, ils sont fournis par des matières tout à fait exemptes de graisse.

Quand on distille les os, il se forme une matière huileuse qui renferme plusieurs bases organiques. Il suffit d'exposer à la vapeur de cette huile un copeau de sapin humecté d'acide chlorhydrique pour obtenir la couleur pourpre foncé que produit le pyrrhol.

Agités avec cette huile, les acides lui enlèvent ses bases, et si on emploie un excès d'acide, il se dissout une huile dépourvue de propriétés basiques, qui se décompose quand on chauffe.

Cependant les bases organiques sont peu abondantes dans cette huile; quand on la distille, et qu'on change de récipient au moment où l'opération s'arrête et où, pour continuer, elle a besoin d'une haute température, on obtient deux produits renfermant, tous les deux, des bases organiques; mais la partie qui a distillé à une très-haute température en est plus riche; elle en renferme environ 3 pour 100 de l'huile d'os employée.

Le premier produit de la distillation, obtenu avec 150 kil. d'huile d'os, a donné un peu moins de 1 kil. d'un mélange des diverses bases.

Pour séparer ces bases, M. Anderson suit un procédé qui s'applique aux deux produits. Il introduit le liquide dans un tonneau, il ajoute de l'acide sulfurique étendu d'environ 10 fois son poids d'eau, et il agite fréquemment le tout; au bout de quelques jours, il verse une nouvelle quantité d'eau, puis il décante pour reprendre de nouveau par l'acide sulfurique, etc., tant qu'il y a encore des bases.

La dissolution, qui est rouge, renferme, outre les bases, une certaine quantité de pyrrhol et d'une huile non basique.

Additionné d'une nouvelle quantité d'acide sulfurique, le liquide dépose, par l'évaporation, une matière résineuse, que l'on éloigne par la filtration; on neutralise ensuite par la chaux, et on soumet à la distillation; au moment de la neutralisation, il se produit une odeur piquante, due, en partie, à de l'ammoniaque.

Les premières portions qui distillent ne sont que de l'eau contenant des bases volatiles; plus tard il se dégage une huile qui se dissout immédiatement dans le liquide déjà distillé.

Quand les alcaloïdes cessent de se produire, on renouvelle le récipient; on obtient alors une huile plus lourde que l'eau; enfin, vers la fin de l'opération, le produit est surnagé d'une autre huile, qui renferme encore quelques-unes des bases organiques dont il va être question.

Tous ces alcaloïdes se séparent de la dissolution, quand on vient à y ajouter de la potasse sèche en grand excès. Mais le mélange, qu'on isole ainsi, renferme au moins 4 alcaloïdes, plus de l'ammoniaque; et, pour les séparer, il n'y a guère de meilleur moyen que la distillation fractionnée. L'ammoniaque se dégage d'abord. A 71° C. le liquide commence à bouillir et il abandonne une huile limpide. Vers 100° C. on obtient une nouvelle quantité d'une matière huileuse

différente de la première; il en est de même de 10 en 10°, et on arrive ainsi jusqu'à 151° C.; à ce point, les produits changent de caractère; ils ne se dissolvent plus qu'à peine dans l'eau; vers 179° C. le produit est presque exclusivement de l'aniline.

Le liquide qui passe jusque vers 132°, est, en majeure partie, formé d'ammoniaque et d'une base nouvelle, la *pétinine* (de πετεινὸς, volatile), qu'on sépare de l'ammoniaque par des distillations réitérées.

M. Anderson attribue à la base sèche la formule :

$$C^8H^{10}Az$$

et il la rattache, par conséquent, à l'hydrogène carboné, C^8H^9, que M. Kolbe a obtenu en décomposant l'acide valérique par un courant électrique (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 256).

La *pétinine* est un liquide limpide doué d'un pouvoir réfringent considérable; elle possède une odeur piquante, qui rappelle un peu l'ammoniaque; étendue d'eau elle sent, jusqu'à certain point, les pommes pourries. Sa saveur est caustique. Elle bout à 79,°5; sa densité est inférieure à celle de l'eau. Elle bleuit le tournesol; en présence de l'acide chlorhydrique, elle produit des vapeurs blanches. Elle constitue une base très-puissante, dégageant de la chaleur en se dissolvant dans les acides; elle déplace l'oxyde ferrique de ses combinaisons; elle précipite également l'oxyde de cuivre, qu'elle redissout avec une couleur bleue, quand elle se trouve en excès.

Avec les chlorides de mercure et de platine, cet alcaloïde produit des sels doubles, solubles dans l'eau. Il précipite le chloride d'or et le précipité est insoluble dans l'eau, même bouillante.

Les sels de pétinine sont tous cristallisables; ils se conservent à l'air sans s'altérer; ils sont tous solubles dans l'eau, et les sels à acides volatils se subliment sans décomposition.

Le *bisulfate de pétinine*, qui se prépare directement, cristallise en lamelles très-acides et déliquescentes.

Le *chlorhydrate* et le *nitrate* se subliment en aiguilles blanches.

Le *chlorure double de platine et de pétinine*, $ClH,C^8H^{10}Az+Cl^2Pt$, ne se précipite que quand les dissolutions qu'on emploie sont concentrées. L'eau chaude dissout ce précipité et l'abandonne ensuite sous forme de lamelles jaunes analogues à l'iodure de plomb. Ce chlorure double est soluble dans l'alcool.

Quand on verse une dissolution aqueuse de pétinine dans une dissolution de bichlorure de mercure, il se produit un précipité blanc très-soluble dans l'eau chaude, qui l'abandonne en cristaux solubles dans l'alcool. Par l'ébullition, cette matière se décompose : il se dégage de la pétinine et il se dépose une poudre blanche.

M. Anderson ajoute quelques renseignements sur les produits de décomposition de cet alcaloïde. Quand on le fait bouillir avec de l'acide nitrique concentré, il se dissout d'abord, puis on observe des vapeurs rutilantes, sans toutefois que la base se soit modifiée.

L'hypochlorite de chaux produit avec elle une odeur irritante.

L'eau bromée fournit une huile plus pesante que l'eau et insoluble dans ce liquide; la dissolution renferme du bromate de pétinine.

Picoline. — La partie qui distille entre 132 et 137° renferme beaucoup de picoline, qu'on sépare par plusieurs rectifications. Cette base, que M. Anderson a déjà fait connaître (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 530), est très-soluble dans l'eau; avec le chloride d'or elle fournit une combinaison jaune cristallisable, soluble dans l'eau.

Avec le bichlorure de platine, elle produit un sel qui cristallise en aiguilles orangées.

M. Anderson ajoute que cette base se rencontre dans l'odorine d'Unverdorben, et qu'en outre cette dernière renferme au moins encore une autre base.

La picoline est beaucoup plus abondante dans l'huile d'os que dans le goudron de houille; par contre, la pétinine ne s'y trouve qu'en quantité fort minime.

M. Anderson poursuit ses recherches.

338. — Sur le suc de la soie; par M. Ludwig (*Archiv der Pharmacie*, t. CIV, p. 142).

La soie brute a été examinée par M. Mulder, qui l'a trouvée composée de :

	a.	*b.*
Fibrine	53,37	54,04
Gélatine	20,66	19,08
Albumine	24,43	25,47
Cire	1,39	1,11
Matière colorante	0,05	0,00
Graisse et résine	0,10	0,30

a est de la soie jaune de Naples.

b est de la soie blanche, brute, du Levant.

En traitant la soie brute par de l'alcool, de l'eau et de l'acide acétique, M. Mulder enleva la fibrine, la graisse, la gélatine et le blanc d'œuf. La partie qui est insoluble dans ces liquides reçut de M. Mulder le nom de *fibroïne*, à laquelle il attribua la formule $C^{39}H^{31}Az^{6}O^{17}$, qui est égale à $3(C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5})$, gélatine, plus un atome d'eau et un atome d'oxygène.

M. Mulder a également trouvé la fibroïne dans les *fils de la Vierge*, et M. Croockewit l'a constatée dans l'éponge de mer.

M. Mulder ne dit pas si la fibroïne renferme du soufre. Il considère cette substance comme élément principal de l'organisme des animaux inférieurs, et il croit qu'elle y joue le rôle de la fibrine des classes supérieures.

M. Ludwig, en examinant la soie à l'état liquide, telle qu'elle se trouve dans l'intérieur de l'insecte, n'a pu y constater ni fibrine, ni albumine, ni fibroïne; il pense donc que ces substances se forment aux dépens de ce qu'il appelle le *principe de la soie*. Il est certain que le suc de soie se solidifie dès qu'il subit le contact de l'air : il a cela de commun avec la fibrine des animaux des classes élevées.

Les zoologistes ne considèrent pas la soie liquide comme un suc propre aux vers à soie; selon eux elle n'est autre chose que de la salive contenue dans deux canaux placés autour du canal intestinal et qui remplissent presque toute la cavité thoracique. Ces deux canaux s'ouvrent par devant, au-dessous de la lèvre inférieure de la chenille, et c'est par là que s'écoule cette salive, qui durcit aussitôt à l'air.

M. Ludwig a extrait un certain nombre de ces canaux; agités avec de l'eau, ils lui communiquent une couleur jaune et lui cèdent enfin tout leur contenu quand on chauffe à l'ébullition.

Quand on fait bouillir une dissolution de soie, elle mousse sans coaguler; elle est sans action sur les couleurs végétales; évaporée dans une capsule de platine, elle laisse un résidu blanc, spongieux, qui se carbonise, quand on élève la température, en répandant une odeur de plume brûlée.

Abandonnée à elle-même pendant 36 heures, la dissolution aqueuse de la soie se prend en une gelée épaisse qui ne se dissout plus entièrement dans l'eau, même bouillante; une goutte, qu'on en

retire au moyen d'une baguette de verre, devient visqueuse aussitôt et tombe en formant un long fil de soie.

Une petite quantité des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique ou acétique étendus suffit pour faire coaguler la dissolution de la soie; un excès de ces acides ne redissout pas ce coagulum à froid, mais quand on ajoute immédiatement une grande quantité de ces acides, la liqueur devient gélatineuse par le refroidissement.

Quand on fait bouillir les canaux pleins de salive avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se produit une dissolution violette, sale, qui forme, au bout de quelques heures, un dépôt brun verdâtre; les canaux vides ne produisent rien de semblable: cette réaction du suc de soie rappelle celle des composés protéiques.

Mais ce suc se distingue de suite des dissolutions de fibrine, d'albumine et de caséine en ce que le prussiate jaune ne précipite pas la dissolution de soie.

Le bichlorure de mercure ne la précipite pas non plus, pas plus que ne le fait l'alun, l'eau de chaux, l'hypochlorite de soude additionné d'acide chlorhydrique ou le nitrate d'argent ammoniacal.

L'infusion de noix de galle précipite légèrement.

L'acétate neutre de plomb et le sulfate de cuivre produisent des précipités gélatineux.

Avec la potasse et l'oxyde de cuivre, une dissolution de soie se comporte d'une manière semblable à la gélatine.

Il ne se dégage pas d'hydrogène sulfuré quand on verse de l'acide chlorhydrique dans une dissolution obtenue en faisant bouillir le suc de soie avec de la soude.

Ces propriétés du suc de soie s'accordent le mieux avec celles de la chondrine; à l'exception toutefois de l'action de l'alun, de l'hypochlorite de soude et du sublimé, trois substances qui précipitent la chondrine et qui n'agissent pas sur la soie liquide.

On sait que, pour sortir du cocon, la chrysalide humecte cette enveloppe d'un suc qui la ramollit et lui permet de la quitter sans obstacle. M. Ludwig a reconnu que, par la calcination, ce suc laisse un résidu de 74 pour 100 de carbonate de potasse pur; l'auteur n'a pu déterminer l'acide qui s'y trouve combiné avec la potasse.

Cette circonstance explique un fait bien connu des éleveurs : il arrive souvent que la soie devient toute noire par suite de la mort de la chrysalide; M. Ludwig pense que cela peut tenir à ce qu'en

mourant l'insecte abandonne ce suc si riche en potasse qui détermine la formation d'une sorte d'acide ulmique qui gâte la soie en la pénétrant.

Pour dévider les cocons, on les plonge ordinairement dans l'eau chaude, ce qui est assez fatigant pour l'ouvrier. C'est pour cela qu'on cherche les moyens de pouvoir dévider à froid ; M. Ludwig avait employé, sans succès, une dissolution de bicarbonate de potasse ; une dissolution de carbonate neutre permet de dévider sans difficulté, mais il paraît que la soie en est légèrement attaquée.

Peu avant de s'envelopper, le ver à soie abandonne parfois, avec les excréments solides, une matière liquide, dans laquelle on avait cru reconnaître la présence de l'acide urique, M. Ludwig ne confirme pas ce fait ; il y a trouvé une substance organique indéterminée et du chlorure de potassium.

Délayés dans l'eau, les excréments solides se réduisent en pâte molle formée de feuilles de mûrier très-divisées qui abandonnent beaucoup de chlorophylle à l'éther. A 100° ils perdent 61 pour 100 d'eau. Incinérés dans une capsule de platine, ils laissent 6,3 pour 100 d'une cendre blanche formée, en majeure partie, de carbonate de potasse, de chlorure de potassium et de carbonate de chaux mêlé d'un peu de phosphate de cette base et de petites quantités de magnésie et d'acide sulfurique.

Ces excréments renferment encore 32,7 pour 100 d'une substance organique formée de mucus, et, en majeure partie, de ligneux coloré par de la chlorophylle.

La dissolution aqueuse paraît renfermer de l'acide ulmique. Une analyse qualitative des feuilles de mûrier indique que ces feuilles contiennent : de l'albumine végétale, de l'acide malique, de l'acide phosphorique, du mucus, du sucre, de la chlorophylle, de la fibrine, de l'eau et des sels inorganiques, toutes substances qui se rencontrent généralement dans les feuilles des dicotylédonées, et si l'on compare les résultats de cette analyse avec celle des excréments solides, on voit qu'il n'y a eu de disparu que l'albumine, et que l'acide malique a été remplacé par l'acide ulmique.

339. — Sur un réactif propre aux composés protéiques; par M. E. Millon.

« La liqueur très-acide qu'on obtient en dissolvant le mercure dans son poids d'acide nitrique à 4 $\frac{1}{2}$ équivalents d'eau est un réactif

d'une extrême sensibilité pour toutes les substances albuminoïdes, et pour bon nombre de produits secondaires qui s'y rattachent.

« Cette liqueur nitromercurique communique à ces diverses substances une couleur rouge très-intense, et l'on peut très-aisément reconnaître ainsi dans l'eau $\frac{1}{100000}$ d'albumine, et même une proportion moindre.

« Pour donner de suite une idée de la délicatesse de ce réactif, et peut-être aussi du parti qu'on en pourra tirer pour l'étude des organismes végétaux, je dirai que le coton, les fécules et la gomme arabique prennent, à son contact, une teinte rose très-distincte. Les urines se colorent presque toutes en rose, après que la liqueur nitromercurique y a été mélangée, qu'on a chauffé le mélange et que l'urée a été détruite.

« L'albumine du sang, celle des épanchements séreux et des végétaux, la fibrine, le caséum, le gluten, la légumine, la soie, la laine, les plumes, la corne, l'épiderme, la gélatine, la chondrine, la protéine, le cristallin, la cornée, la couenne bien lavée, le produit soluble qu'elle cède à l'eau bouillante aussi bien que sa partie insoluble, se teignent en rouge plus ou moins foncé.

« Lorsque la protéine devient soluble par l'action prolongée des lessives alcalines, ou bien par l'action de l'acide sulfurique, la même coloration rouge se produit toujours; mais ce n'est plus une matière insoluble que l'on obtient : la liqueur rougit fortement sans donner aucun précipité.

« L'acide xanthoprotéique, les chlorites de protéine et les oxydes de protéine qui dérivent de ces chlorites, se séparent des produits précédents : ils ne se colorent nullement en rouge. Ainsi, la couenne n'est pas identique avec les oxydes de protéine obtenus en faisant agir la potasse sur les chlorites de protéine. Ce réactif met sur la voie de différences très-intéressantes à approfondir. J'ai déjà reconnu que l'action du chlore sur l'albumine, jusqu'à ce que le gaz cesse d'être absorbé, ne fournit pas moins de trois matières très-distinctes l'une de l'autre.

« On prépare la liqueur nitromercurique en versant sur le métal pur un poids égal d'acide nitrique à 4 $\frac{1}{2}$ équivalents. La réaction s'établit vivement à froid; lorsqu'elle s'est ralentie, on chauffe très-doucement jusqu'à dissolution complète du métal : à ce point on s'arrête, et l'on ajoute 2 volumes d'eau pour 1 volume de solution mercurielle. On décante, après quelques heures, la partie liquide qui sur-

nage le mélange cristallin du nitrate et du nitrite mercureux. Cette liqueur réagit à froid sur les substances albuminoïdes, mais la réaction n'est complète que de 60 à 70°; il est même bon de porter de suite le mélange à l'ébullition. Un contact prolongé du réactif en excès n'altère pas la matière rouge. J'ai conservé ainsi, durant plus d'une année, de l'albumine devenue d'un rouge très-vif en présence d'un grand excès de liqueur nitromercurique.

« Il est à remarquer que le réactif ne réside ni dans le nitrate mercureux, ni dans le nitrate mercurique, ni même dans leur mélange. Il faut qu'à la solution, qui renferme ces deux sels, on ajoute de l'acide nitreux : jusque-là on n'obtient aucune coloration. Le nitrate mercurique pur, saturé ensuite d'acide nitreux, réagit sensiblement, mais moins bien que le mélange des sels mercurique et mercureux saturés du même acide nitreux. Aussi la méthode la plus simple pour préparer cette liqueur consiste-t-elle à traiter le mercure par l'acide nitrique suivant les indications précédentes. »

340. — Présence de l'urée dans l'humeur vitreuse de l'œil; par M. Marchand. — **Même sujet;** par M. Woehler (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIV, p. 245).

M. Woehler et M. Marchand ont confirmé, chacun de leur côté, l'observation de M. Millon (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 431), d'après laquelle l'humeur vitreuse de l'œil de bœuf renferme une notable proportion d'urée.

M. Woehler a opéré sur cinquante yeux de bœuf, et il en a retiré du nitrate d'urée en quantité plus que suffisante pour en constater les propriétés.

M. Marchand a fait les mêmes observations avec soixante yeux de veau.

M. Woehler rappelle à cette occasion que l'urée a été trouvée également dans les eaux de l'amnios.

341. — Sur l'acide carbonique de l'urine et du lait; par M. Marchand (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIV, p. 250).

La présence de l'acide carbonique dans l'urine a été constatée pour la première fois par Proust; selon lui, cet acide provient de la digestion. Berzelius conteste ce fait malgré les expériences de M. Vogel, qui confirment les résultats de Proust. De plus, M. Vogel

indique encore des traces douteuses d'acide carbonique dans le lait et dans la bile.

M. Marcet arriva aux mêmes résultats que M. Vogel, et Brandes assura que l'urine renfermait plus d'acide carbonique quand on avait fait usage de boissons qui contenaient de cet acide. M. Marcet cependant n'a pu confirmer cette dernière assertion, mais M. Woehler a trouvé de l'acide carbonique dans toute espèce d'urine fraîche.

Pour savoir au juste à quoi s'en tenir sur des assertions si opposées, M. Marchand a fait des expériences précises qui confirment les résultats de Proust.

Il a opéré dans le vide; le flacon qui contenait l'urine était en communication avec de l'eau de baryte.

330 grammes d'urine rendue à midi ont fourni 20 centimètres cubes d'acide carbonique; la densité de l'urine était de 1,013. Le repas du jour consistait en lait de vache et en pain.

Quelques heures après on prit du bouillon, du rôti et des légumes; à 6 heures du soir, l'urine possédait une densité de 1,014; 495 grammes de cette urine ont fourni 34 centimètres cubes d'acide carbonique.

L'urine d'un enfant de 15 mois a fourni également une proportion assez sensible de cet acide.

L'urine rendue après qu'on eut pris de l'eau de Seltz n'était pas plus riche en acide carbonique qu'auparavant.

Indépendamment de l'acide carbonique, M. Marchand a encore constaté dans l'urine les éléments de l'air atmosphérique dans des proportions, il est vrai, peu considérables.

La liqueur hydropique ne renferme pas d'acide carbonique, quoiqu'on ait pu y constater la présence de beaucoup d'urée.

Le lait en renferme toujours; à froid, il n'en perd pas beaucoup dans le vide, mais quand on le chauffe à l'ébullition, le dégagement devient plus sensible; comme le lait était alcalin, M. Marchand pense que l'acide carbonique devait s'y trouver à l'état de bicarbonate ou qu'il devait être absorbé par le phosphate alcalin.

La bile de bœuf fraîche a produit un très-faible dégagement d'acide carbonique.

342. — Analyse d'une urine pathologique; par M. Bence Jones (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVII, p. 97).

Cette urine provenait d'un malade atteint d'un ramollissement

des os. Elle se troublait par l'ébullition et faisait effervescence avec les acides.

Sa densité était de 1034,2. Cette urine était faiblement acide, il s'y formait un dépôt de phosphate et d'oxalate de chaux mêlé de fibrine. Le trouble formé pendant l'ébullition disparut quand on ajouta un acide. L'acide nitrique ne la précipita qu'après un séjour prolongé ou après avoir chauffé ; la substance solide qui s'est ainsi séparée se dissolvait de nouveau quand on chauffa, pour se séparer encore après le refroidissement. L'acide chlorhydrique produisit une réaction semblable.

L'alcool en précipitait une matière azotée nouvelle.

1000 parties de cette urine renfermaient :

Eau	890,72
Corps nouveau	66,97
Urée et extrait	29,90
Acide urique	0,96
Phosphate terreux	1,20
Chlorure de sodium	3,83
Sulfate de potasse	2,10
Phosphates alcalins	4,45

Le corps nouveau était soluble dans l'eau froide ; par une ébullition prolongée, la dissolution se coagule, mais le coagulum se redissout quand on continue à faire bouillir.

Il est soluble dans la potasse ; un excès d'acide acétique y forme un précipité soluble dans l'acide acétique chaud.

L'acide nitrique précipite la dissolution aqueuse de ce corps ; le précipité se redissout à chaud.

Cette dissolution aqueuse précipite le sulfate de cuivre et le bichlorure de mercure ; l'acide acétique dissout ces précipités ; le précipité cuivrique se dissout dans la potasse avec une belle couleur bleue qui devient rouge quand on chauffe.

L'acide chlorhydrique le dissout avec une belle couleur bleue.

En le dissolvant dans la potasse et versant de l'acétate de plomb, il se produit une coloration noire.

Ce corps renferme les mêmes proportions de carbone et d'azote que l'albumine, mais il renferme un peu plus d'hydrogène et beaucoup plus d'oxygène.

Il contient des traces de chlore, un peu plus de 1 pour 100 de soufre et environ 0,20 pour 100 de phosphore.

La proportion de 66,39 pour 1000 de ce corps renfermé dans cette urine pathologique est juste celle de l'albumine dans le sang normal.

313.—Composition d'un calcul vésical de tortue; par M. Lassaigne (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. IV, p. 480).

Ce calcul provenait d'une tortue de la Floride (*testudo polyphimus*); il était ovoïde, de la grosseur d'un œuf de pigeon, grisâtre, peu cohérent, n'offrant à l'intérieur aucune couche concentrique.

Il a fourni à l'analyse :

Acide urique	72,4
Ammoniaque	13,0
Chaux	1,0
Principes solubles dans l'eau, sels alcalins	13,6.

314.— Recherches sur la bile de bœuf; par M. Strecker (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVII, p. 1).

Dans un précédent travail (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 438), M. Strecker a annoncé que l'élément principal de la bile de bœuf consiste dans le sel de soude d'un acide azoté exempt de soufre, l'acide cholique. De plus, il chercha à démontrer qu'à côté de cet acide, la bile contenait encore de l'acide choléique, acide azoté et sulfuré.

Le présent mémoire doit mettre ces faits hors de doute, quoique M. Strecker n'ait pu réussir à obtenir l'acide choléique ou un choléate à l'état pur.

Il a donc dû s'adresser aux produits de décomposition ; et, pour déterminer convenablement les rapports de ces deux acides entre eux, il a compris l'acide cholique dans son étude.

Produits de décomposition de l'acide cholique par les alcalis.

En faisant bouillir une dissolution de cholate de potasse avec une lessive de potasse, il se dégage de l'ammoniaque accompagnée d'une odeur particulière; si l'ébullition se maintient pendant 24 ou 36 heures, et qu'on remplace l'eau évaporée, il se dépose, quand on con-

centre, une masse cristalline que l'on exprime et qu'on dissout dans l'eau; on ajoute de l'acide chlorhydrique à cette dissolution ; il se précipite aussitôt une masse résineuse, blanche, qui devient friable au bout de quelque temps. Cette masse résineuse est l'acide choléique de M. Demarçay ; M. Strecker l'appelle *acide cholalique*. On l'obtient pur en dissolvant l'acide résineux dans un mélange bouillant d'alcool et d'éther, qui le dépose à l'état cristallisé.

La baryte produit le même résultat que la potasse, et même son usage est préférable à celui de cette dernière, car, indépendamment de l'acide cholalique, il se forme encore, dans cette décomposition, du sucre de gélatine qu'il est presque impossible d'isoler quand on a opéré avec la potasse.

Dans cette décomposition, il se dégage, en outre, un corps huileux et de l'ammoniaque, tous les deux en petite quantité ; ils proviennent de la décomposition du sucre de gélatine.

Quand on a opéré avec l'hydrate de baryte, et qu'on a prolongé l'ébullition pendant 24 heures, le liquide se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline formée d'un mélange d'hydrate et de cholalate de baryte, qu'on sépare par filtration pour le décomposer ensuite par l'acide chlorhydrique et en extraire l'acide cholalique par les moyens déjà indiqués.

L'*acide cholalique* cristallise en tétraèdres, et plus rarement en octaèdres à base carrée, incolores, cassants ; à l'air sec, ces cristaux se ternissent en perdant de l'eau. Leur saveur est amère. Ils se dissolvent dans 750 parties d'eau bouillante et dans 4000 parties d'eau froide. L'alcool bouillant dissout cet acide en abondance, mais lentement, pour l'abandonner en cristaux par le refroidissement ; cependant il en retient une portion : 1000 parties d'alcool froid de 70 pour 100 retiennent 48 parties d'acide cholalique sec. L'eau précipite cette dissolution alcoolique, et à la longue le dépôt devient cristallin.

1 partie d'acide cholalique se dissout dans 27 parties d'éther ; les cristaux qui se déposent de cette dissolution ne s'effleurissent pas dans l'air sec ; aussi ont-ils une autre forme cristalline ; elle appartient au système du prisme rhomboïdal oblique.

L'acide cholalique rhomboïdal a pour formule

$$C^{48}H^{40}O^{10} + 2aq.$$

L'acide qui cristallise dans le système prismatique à base carrée et qui est efflorescent renferme plus d'eau ; sa formule est

$$C^{48}H^{40}O^{10} + 5HO.$$

L'acide à 2 équivalents d'eau perd toute son eau à 140°.

L'acide cholalique qui se sépare de l'alcool quand on ajoute de l'eau paraît renfermer la même quantité d'eau que l'acide rhomboïdal ; néanmoins il se comporte vis-à-vis de la chaleur différemment des deux autres acides. Ainsi, l'acide tétraédrique perd ses 5 équivalents d'eau à 100°, et supporte une température de 170° sans se modifier, tandis que l'acide obtenu avec l'alcool ne perd que 1 équivalent d'eau et fond dès 150°. Il est à observer, cependant, que ces acides, si différents en apparence, se transforment très-bien l'un dans l'autre au moyen de dissolvants appropriés.

La forme cristalline, la composition et les propriétés de l'acide cholalique sont identiques avec celles de l'acide cholique de M. Gorup-Besanez (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 717).

Cholalates. — L'acide cholalique décompose les carbonates alcalins avec effervescence et par l'évaporation ; le cholalate se sépare en cristaux, tandis que, par l'évaporation lente, on ne l'obtient que sous la forme d'un vernis soluble dans l'alcool et s'en séparant à l'état cristallin.

Les cholalates alcalins ne précipitent le chlorure de baryum qu'en dissolution concentrée ; avec le chlorure de calcium, il se forme un précipité poisseux dans lequel il se produit des aiguilles quand on ajoute un peu d'éther. Ils précipitent l'acétate de cuivre en bleuâtre et les sels de mercure et d'argent en blanc.

Les cholalates produisent, avec le sucre et l'acide sulfurique, la réaction caractéristique de la bile.

Cholalate de potasse $C^{48}H^{39}O^{9},KO$. — En neutralisant une dissolution alcoolique d'acide cholalique par de la potasse, et en ajoutant de l'éther, ce sel se sépare en aiguilles ; il supporte une température de 150° sans se modifier.

Le *cholalate de soude* ressemble en tous points au précédent.

Le *cholalate d'ammoniaque* s'obtient quand on dirige de l'ammoniaque dans une dissolution alcoolique d'acide cholalique, et qu'on ajoute ensuite de l'éther. Il cristallise en aiguilles prismatiques. Par l'ébullition, sa dissolution aqueuse perd de l'ammoniaque,

se trouble et ne retient plus, finalement, qu'une masse résineuse peu ammoniacale.

Le *cholalate de baryte* $C^{48}H^{39}O^{9},BaO$ se prépare en traitant de l'acide cholalique par l'eau de baryte. On éloigne l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique ; on chauffe à l'ébullition ; et quand on évapore la dissolution, elle se recouvre d'une couche verruqueuse à la surface, dont la paroi inférieure est tapissée de cristaux : cette couche est le sel de baryte pur.

L'acide carbonique décompose presque entièrement ce sel en dissolution alcoolique ; en présence de l'eau, il ne lui enlève que la moitié de la baryte.

Le *cholalate de chaux* $C^{48}H^{39}O^{9},CaO$ se prépare au moyen du sel de baryte qu'on décompose par le chlorure de calcium ; il se forme un précipité floconneux qui devient cristallin sous l'influence de quelques gouttes d'éther. Il est plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide.

Le *cholalate d'argent* se prépare également à l'aide du sel de baryte ; le précipité argentique qui se forme se dissout en partie, à l'ébullition, pour se déposer à l'état cristallin, par le refroidissement. L'acide acétique trouble cette dissolution et en sépare un peu d'acide cholalique. Ce sel est soluble dans l'alcool.

L'acide cholalique a des analogies avec les acides lithofellique, stéarolichénique et roccellique. Ces acides se rapprochent des caractères des acides gras ; mais ils ne forment pas de savon.

Produits de décomposition de l'acide cholique par les acides.

A froid, l'acide cholique se dissout dans l'acide chlorhydrique sans altération ; mais si on fait bouillir, il se dépose des gouttes huileuses qui deviennent solides par le refroidissement. Par l'évaporation, la liqueur fournit une masse poisseuse renfermant du chlorhydrate de glycocolle et un acide faible soluble dans les alcalis et précipitant les sels de baryte ; en un mot, cet acide a beaucoup d'analogie avec l'acide hyocholique (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 445).

M. Strecker attribue à cet acide la formule

$$C^{52}H^{41}AzO^{10}$$

et le considère comme un produit intermédiaire ; il n'a pu trouver

des caractères qui établissent sa pureté d'une manière certaine; aussi ne considère-t-il pas cette formule comme définitive.

Mais là ne se borne pas la décomposition. Si, après avoir séparé le corps résineux, on continue à faire bouillir, il se forme un corps insoluble dans l'alcool et soluble dans l'éther; ce corps est la dislysine. A côté d'elle, on rencontre encore un acide résineux, azoté, l'acide choloïdique, et enfin du sucre de gélatine.

Acide choloïdique, $C^{48}H^{39}O^{9}$. — A la température ordinaire, cet acide est solide, blanc, friable; il fond dans l'eau bouillante sans rien lui céder; séché, il ne fond qu'à 150°, en traversant différents degrés de mollesse. Sa dissolution alcoolique est précipitée par l'eau; cette propriété peut servir pour le purifier.

L'acide choloïdique décompose à chaud les carbonates avec effervescence. Ses sels alcalins sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, et insolubles dans l'éther.

Les acides les plus faibles, même l'acide carbonique, décomposent les choloïdates. A chaud, le choloïdate d'ammoniaque perd une partie de sa base.

Les choloïdates terreux et métalliques sont insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool; ils s'obtiennent par double décomposition.

Le sel de baryte, que M. Strecker a préparé en versant un excès d'eau de baryte dans une dissolution alcoolique d'acide choloïdique, possède la formule $C^{48}H^{39}O^{9},BaO$; ce qui prouve qu'en s'unissant aux oxydes, l'acide choloïdique ne perd pas d'eau. On se rappelle que l'acide hyocholique (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 446) possède une propriété semblable.

De plus, nous voyons que les choloïdates possèdent la même composition que les cholalates; les propriétés, cependant, sont tout à fait différentes. Ainsi, le choloïdate de baryte est amorphe et presque insoluble dans l'eau; le cholalate correspondant est soluble et cristallin. Il en est donc de ces deux acides comme de l'acide camphorique et de son anhydride, tous les deux forment des sels qui ont même composition et des propriétés tout à fait différentes.

Si on fait bouillir l'acide choloïdique dans de l'acide chlorhydrique concentré, il perd peu à peu sa solubilité dans l'alcool et dans l'ammoniaque; en un mot, il se forme de la dislysine qui se présente en résine brune; on traite d'abord cette dernière par l'eau, puis par l'alcool bouillant, et enfin par l'éther, qui la dissout. L'alcool précipite la dissolution.

Aux caractères que nous avons déjà énumérés, il faut joindre les suivants : la dislysine se dissout, à chaud, dans une dissolution alcoolique de potasse ; les acides en séparent un corps résineux qui possède les caractères de l'acide choloïdique.

Produits de décomposition de l'acide cholalique.

On a vu plus haut que l'acide cholalique cristallisant en tétraèdres, séché à 100°, peut être chauffé à 150° et au delà sans perdre de son poids. A 195°, cet acide fond et perd 2,2 pour 100 d'eau, et, par le refroidissement, il devient résineux en acquérant toutes les propriétés de l'acide choloïdique. La perte d'eau, qui correspond à 1 équivalent, rend compte de cette transformation.

$$\underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Acide cholalique.}} - HO = \underbrace{C^{48}H^{39}O^{9}}_{\text{Acide choloïdique.}}.$$

Les pertes augmentent si on porte la température au delà de 200° ; la masse devient plus visqueuse, et, vers 300°, elle brunit à la surface. La perte correspond à 7,3 pour 100.

La substance obtenue est insoluble dans l'alcool ; elle gonfle dans l'éther, s'y dissout ensuite, et possède, en un mot, les propriétés de la dislysine.

$$C^{48}H^{40}O^{10} - 4HO = \underbrace{C^{48}H^{36}O^{6}}_{\text{Dislysine.}}.$$

En soumettant l'acide cholalique à la distillation sèche, il se dégage une huile jaune, peu colorée, et il reste un résidu charbonneux. L'huile est acide ; elle est soluble dans l'éther, qui l'abandonne à l'état amorphe par l'évaporation. Les alcalis la dissolvent et les dissolutions forment, avec les sels métalliques, des précipités amorphes.

L'acide choloïdique se forme encore quand on fait bouillir, pendant quelque temps, l'acide cholalique avec de l'acide chlorhydrique concentré ; mais si on prolonge le traitement, on obtient pour produit final de la dislysine.

Acide choléique. — Dans un précédent mémoire, M. Strecker a déjà annoncé que le précipité que l'acétate de plomb neutre forme avec la bile, renferme du cholate et du choléate de plomb. Il n'a pu séparer convenablement ces deux sels ; mais, connaissant les

produits de décomposition de l'acide cholique, il soumet tout le précipité plombique à l'action des réactifs, pensant que les différences ne pourront provenir que de l'acide choléique.

Ce précipité fut donc traité par l'hydrate de baryte. Après que la majeure partie de l'oxyde de plomb fut déposée, on ajouta une nouvelle portion de baryte et on fit bouillir pendant 24 heures ; il se dégagea un peu d'ammoniaque et le même corps odorant dont il a déjà été question à l'occasion de l'acide cholique.

Le résidu, traité comme on l'a dit à propos de l'acide cholique, donna, par l'acide chlorhydrique, un abondant précipité résineux, qui devint dur et friable. Le liquide filtré fut précipité par l'acide sulfurique ; l'acide chlorhydrique fut éliminé par l'oxyde de plomb, qui fut ensuite séparé par l'hydrogène sulfuré. Ainsi purifié, le liquide soumis à l'évaporation, fournit bientôt une cristallisation de taurine mêlée de cristaux de sucre de gélatine.

On sépare ces deux substances avec de l'alcool contenant de l'acide chlorhydrique, qui n'a que peu d'action sur la taurine.

Quant au précipité résineux produit dans la dissolution barytique par l'acide chlorhydrique, tous les caractères et toutes les réactions prouvent que c'était de l'acide cholalique.

Et comme ces 3 produits sont les seuls qui se forment dans cette décomposition, M. Strecker conclut que si l'acide cholique fournit de l'acide cholalique et du sucre de gélatine, l'acide choléique doit fournir ce même acide et de la taurine, et, par conséquent, que l'acide choléique possède une constitution semblable à l'acide cholique.

Il attribue donc à cet acide la formule $C^{52}H^{45}AzO^{14}S^2$, qui représente les éléments de la taurine et de l'acide cholalique, moins 2 équivalents d'eau :

$$C^{52}H^{45}AzO^{14}S^2 + 2HO = C^4H^7AzO^6S^2 + C^{48}H^{40}O^{10}.$$

Les raisons pour lesquelles l'acide choléique doit renfermer 2 équivalents d'eau de moins que les substances qui le composent, sont les suivantes : 1° l'analogie avec l'acide cholique, qui renferme également 2 équivalents d'eau de moins que la somme des éléments de l'acide cholique et du sucre de gélatine ; 2° la taurine n'entre pas avec tous ses éléments dans les combinaisons, et l'acide choléique ne possède nullement les caractères d'une combinaison saline formée d'acide cholalique et de taurine, puisque cette dernière n'en

est pas séparée par les alcalis ou les acides. Enfin, l'analyse du mélange de cholate et de choléinate confirme cette opinion.

M. Strecker discute ensuite les analyses que MM. Verdeil, Theyer et Schlosser, Mulder, ont faites de ces précipités de plomb, et que ce dernier désigna sous le nom de *bilifellate;* et il trouve que toutes ces analyses sont d'accord avec sa supposition.

En précipitant à plusieurs reprises une dissolution alcoolique de bile de bœuf par de l'éther, et en recueillant surtout les premiers précipités, M. Strecker est parvenu a obtenir de l'acide choléique un peu moins impur que par une extraction directe. C'est avec cet acide qu'il a déterminé les caractères suivants.

Choléates. — Les choléates alcalins sont solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther; ils sont sans action sur le tournesol. A l'air humide ils augmentent en poids sans se liquéfier. En contact avec l'éther, ils se transforment, au bout de quelque temps, en cristaux rayonnés. Chauffés sur une lame de platine ils fondent, se gonflent et brûlent avec une flamme fuligineuse. Leur dissolution aqueuse possède une saveur douce avec un arrière-goût amer. Les acides ne la précipitent pas. Les dissolutions, ainsi acidifiées, peuvent être chauffées à l'ébullition sans se troubler d'abord, mais au bout de quelque temps il se sépare des gouttes huileuses d'acide choloïdique. La dissolution contient de la taurine.

En versant une lessive concentrée de potasse dans des choléates le sel de potasse se sépare en totalité. Les carbonates alcalins produisent le même effet. L'acide carbonique ne décompose pas les dissolutions alcooliques des choléates alcalins. Les sels de chaux, de baryte et de strontiane ne les précipitent pas même quand on ajoute de l'ammoniaque. L'acétate de plomb n'a pas d'action; mais l'acétate basique produit des flocons blancs qui se réunissent en masse, au bout de quelque temps. Ce précipité se dissout à l'ébullition et se sépare de nouveau par le refroidissement; un excès d'acétate basique le dissout également.

Quand le précipité produit par l'acétate basique s'est déposé, on peut obtenir un nouveau précipité, identique au premier, en ajoutant de l'ammoniaque; mais il reste beaucoup d'acide choléique en dissolution.

Les dissolutions aqueuses et alcooliques des choléates peuvent être évaporées au bain-marie sans changer de propriétés. Un séjour prolongé à l'air ne les modifie pas, *s'ils sont purs.*

Mais l'acide choléique libre ne peut être évaporé à sec, sans se décomposer.

L'acétate de cuivre ne précipite pas les choléates alcalins ; une addition d'ammoniaque détermine un précipité floconneux blanc soluble dans un excès d'ammoniaque. Le nitrate d'argent ne produit pas de précipité, même en présence de l'ammoniaque. Par l'ébullition une portion de l'argent se réduit. Le sesquichlorure de fer produit un précipité qui se redissout dans un excès.

Le nitrate mercureux et le protochlorure d'étain produisent des flocons blancs. Avec l'acide sulfurique et le sucre, ils fournissent une couleur violette comme les cholates.

M. Strecker annonce un travail sur la bile des différents animaux ; la bile de poisson est presque exclusivement formée de choléates et ne renferme que fort peu de cholates.

Ce travail doit démontrer que la matière organique de la bile possède les caractères d'un acide, contrairement aux assertions de Berzelius et de M. Mulder. Il démontre encore que la bile ne consiste pas seulement dans un corps unique qui se décomposerait en acides fellique, cholique, bilifellique, etc. C'est plutôt le contraire qui a lieu ; car la bile fraîche renferme deux éléments principaux, qui peuvent tous les deux fournir un seul et même acide.

Si l'on a égard à ce fait que les substances albumineuses renferment le soufre dans un état semblable à celui dans lequel il se trouve dans la taurine, et si on considère que les substances gélatineuses, telles que la laine, les poils, fournissent seules du sucre de gélatine, on se rappelle immédiatement cette opinion de M. Liebig, suivant laquelle les deux acides de la bile sont fournis, l'un par les éléments du sang, l'autre par les substances gélatineuses.

Enfin sous le titre de *post-scriptum*, M. Strecker termine son travail par des personnalités contre M. Mulder.

345. — Sur la constitution de la taurine et sur un isomère de celle-ci ; par M. Redtenbacher (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 37).

A l'époque de ses recherches analytiques sur la taurine (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 726), M. Redtenbacher fit la remarque qu'en oxydant la taurine avec de la potasse caustique, et en décomposant le résidu salin par de l'acide chlorhydrique, il se dégage de

l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux, et qu'il se déposait du soufre.

Cette observation, qui jette du jour sur la constitution de la taurine, a suggéré à M. Redtenbacher les expériences suivantes :

En dissolvant de la taurine dans une lessive de potasse pure, et en réduisant la dissolution à siccité, il arrive un moment où il se dégage de l'ammoniaque pure ; tout l'azote de la taurine se sépare sous cette forme. Si, quand ce dégagement a cessé, on interrompt l'opération en laissant refroidir, on trouve, dans le mélange potassique, de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique et de l'acide acétique. Ce dernier acide a été constaté, il y a plus de vingt ans, par M. Gmelin, parmi les produits de la distillation sèche de la taurine.

Si donc on retranche de la taurine le soufre à l'état d'acide sulfureux, il reste de l'aldéhyde ammoniaque :

$$C^4AzH^7O^6S^2 - 2SO^2 = C^4H^3O + AzH^4O.$$

La taurine est donc du bisulfite d'aldéhyde ammoniaque, combinaison qui n'avait pas d'analogue alors, mais dont M. Redtenbacher démontre l'existence.

Quand on dissout de l'aldéhyde ammoniacale dans de l'alcool, et qu'on fait arriver un courant de gaz sulfureux dans la dissolution, tout le gaz est absorbé et la liqueur s'échauffe considérablement. En refroidissant le mélange, au bout de quelque temps, quand le liquide devient acide, il se sépare une grande quantité d'un corps blanc, cristallin, qu'on lave avec de l'alcool et qu'on dessèche dans le vide.

Ce corps cristallise en aiguilles prismatiques ; il réagit acide et il possède une odeur qui rappelle à la fois l'acide sulfureux et l'aldéhyde ammoniaque. Il se modifie lentement à l'air ; à 100° et en présence de l'air, il se décompose, jaunit, perd de son poids, et répand l'odeur de la taurine brûlée.

Il est inutile de dire que les analyses qui en ont été faites s'accordent avec la formule $C^4AzH^7O^6S^2$.

Mais il n'est qu'isomère, et les efforts faits par M. Redtenbacher pour condenser davantage les éléments de ce corps ont été sans succès. Ainsi, il l'a exposé à une température de 120 à 140° dans un tube scellé. La matière a jauni et, en ouvrant le tube, elle a répandu une odeur sulfureuse.

Cet isomère est très-soluble dans l'eau ; mais on ne peut plus le faire cristalliser ensuite, et, quand on l'évapore dans le vide, il se forme à peine quelques cristaux ; la majeure partie reste en dissolution à l'état de masse gommeuse.

Il est soluble dans l'esprit-de-vin, mais insoluble dans l'alcool absolu ; la dissolution alcoolique se comporte, dans le vide, comme la dissolution aqueuse ; et si on soumet la dissolution à la distillation, l'alcool qui passe renferme de l'acide sulfureux.

En versant de l'alcool très-fort dans une dissolution concentrée de ce sel, il s'est séparé un liquide sirupeux dans lequel il s'est formé, à la longue, quelques rares cristaux.

Traité par un acide puissant, ce sel dégage de l'acide sulfureux et de l'aldéhyde, et il reste un sel ammonique. La potasse se comporte, à chaud, avec ce corps comme avec l'aldéhyde pure. Il précipite les sels de baryte, de plomb et d'argent, qui sont solubles dans les acides. Le précipité argentique ne noircit pas et ne renferme que des traces de matières organiques.

346. — Recherches chimico-physiologiques ; par M. Enderlin (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVII, p. 304).

On se rappelle que dans un mémoire publié en 1844, et inséré dans l'*Annuaire de Chimie* de 1845, p. 514, M. Enderlin déclare positivement que le sang normal ne renferme ni alcalis caustiques ni alcalis carbonatés, qu'il ne renferme pas davantage de sels alcalins à acides organiques, que par conséquent la solubilité de l'albumine ne dépend pas des alcalis, mais qu'elle dépend du phosphate de soude tribasique qui dissout en abondance les composés protéiques.

Ces conclusions ont été vertement attaquées par les chimistes les plus distingués (voy. entre autres *Annuaire de Chimie* de 1846, p. 724; 1848, p. 463), enfin les recherches de MM. Golding Bird, Erdmann et en dernier lieu de M. H. Rose sur l'analyse des cendres (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 657 et 676; 1848, p. 374), ont démontré que les conclusions de M. Enderlin reposaient sur des données fausses, puisque la basicité des phosphates varie avec la température employée à l'incinération; qu'en outre la température à laquelle M. Enderlin a opéré, les phosphates ont dû devenir tribasiques aux dépens des chlorures ou des carbonates alcalins; qu'il a pu se perdre de l'acide phosphorique, soit par réduction au moyen du charbon, soit par

déplacement au moyen de l'acide silicique ; que le sulfate et le phosphate de chaux ont pu être décomposés en partie par les carbonates alcalins, enfin qu'il a pu se volatiliser une portion de chlorures alcalins.

M. Enderlin a appliqué la méthode de M. H. Rose et il a confirmé les résultats de ce chimiste ; du reste il avoue, de bonne foi, qu'il n'a jamais été bien convaincu de son opinion que le phosphate de soude tribasique préexistait dans le sang ; qu'il a même manifesté ses doutes à cet égard, dans une lettre adressée à M. Liebig, avant la publication de son premier mémoire ; et qu'il y a consigné les motifs qui lui faisaient croire à la présence, dans le sang, d'une certaine quantité d'hippurate, d'urate et surtout de choléate de soude qu'il a constamment rencontré dans le sang de veau et de bœuf et qu'il a considéré ces sels de soude comme opérant, durant la calcination, la transformation du phosphate neutre de soude en phosphate basique. Il déclare qu'il a obtenu des cendres de sang de bœuf et des cendres de sang de femme enceinte qui faisaient effervescence avec les acides ; qu'il a trouvé du phosphate bibasique dans toutes les cendres d'oiseaux et dans celles du bœuf, du mouton, et dans les cendres de la chair musculaire de ces animaux, etc.

Il résulte de ses nouvelles recherches, qui ne sont pas encore terminées et dont il promet la suite, que la silice se rencontre constamment dans le sang des oiseaux et il pense qu'elle s'y trouve à l'état de silicate de potasse ou de soude.

A la suite de cette observation, il s'est proposé d'examiner si la silice ne se retrouverait pas en plus grande quantité dans le sang des jeunes oiseaux, quand on nourrit ces derniers avec des graines qui renferment la silice sous une forme soluble, telle qu'elle se trouve dans l'orge, par exemple ; de la même manière que le phosphate est plus abondant dans le sang des granivores que dans celui des herbivores, parce que la nourriture des premiers est plus riche en phosphate que celle des autres.

Et à cette occasion, M. Enderlin annonce avoir trouvé beaucoup plus de phosphate dans le sang d'un lièvre tué en été que dans celui des autres herbivores, sans doute parce qu'en été le lièvre pouvait se nourrir de blé.

Pour décider de l'influence de l'état de la silice dans les graines sur les proportions de la silice dans le sang, l'auteur a expérimenté sur de jeunes coqs ; les uns ont été nourris avec de l'*orge* (renfer-

mant beaucoup de silice à l'état soluble), les autres avec du *froment* (renfermant peu de silice soluble); on verra plus bas les résultats de ces expériences; l'influence du régime était en effet telle que l'auteur le prévoyait et on verra que comme il le dit, les cendres du sang de ces animaux renfermaient des proportions de silice qui dépassaient de beaucoup celles qu'il avait observées précédemment.

Mais indépendamment de la présence de la silice, le sang des oiseaux offre des particularités physiques et chimiques qui le distinguent du sang de l'homme et des mammifères herbivores.

M. Enderlin pense que d'après ses recherches il est plus que probable qu'en fait de substances minérales, il n'y a d'essentiel, dans le sang, que les phosphates de potasse, de soude, de chaux, de magnésie, de sesquioxyde de fer, les chlorures et les silicates alcalins. Il croit que la présence du phosphate de soude bibasique dans le sang des oiseaux prouve que la présence des alcalis caustiques ou carbonatés n'est pas indispensable à la constitution du sang (des oiseaux, du moins) et que de plus il en résulte encore que le sang des oiseaux ne renferme pas l'albumine à l'état d'albuminate de soude.

Que s'il en était ainsi, ou si le sang des oiseaux renfermait des sels à acides organiques il se formerait toujours des phosphates tribasiques par l'incinération; du reste, M. Enderlin promet de revenir sur cette question et de l'appuyer des documents nécessaires.

Voici maintenant des détails :

Immédiatement après que le sang fut tiré on l'évapora au bain-marie, et on réduisit le résidu solide en poudre en triturant avec un pilon, puis on carbonisa cette poudre dans un creuset de platine sur une lampe à esprit-de-vin.

On incinéra ensuite avec précaution et de manière à éviter la fusion de la matière; après le refroidissement on fit la pesée du résidu.

On obtint ainsi une poudre blanche, tendre et exempte de charbon. L'incinération du sang d'oiseaux est plus facile à faire que celle du sang de mammifères. Les cendres du sang de ces derniers sont toujours brunes ou rouges.

Mais si l'incinération n'est pas conduite avec précaution, il arrive fréquemment qu'on obtient, pour les oiseaux, une cendre blanche renfermant des parties brunâtres de pyrophosphate de fer.

Les cendres de sang d'oiseaux se dissolvent dans l'acide chlorhy-

drique sans dégagement de gaz; l'acide nitrique ne les dissout qu'incomplétement.

La dissolution aqueuse renferme toujours un peu de phosphate terreux et de phosphate de sesquioxyde de fer. Ces sels sont tenus en dissolution à la faveur des pyrophosphates alcalins. Cette dissolution est alcaline, mais elle l'est moins que celle qu'on obtient avec les cendres du sang de l'homme et des mammifères, ce qui tient à ce que la première renferme des phosphates bibasiques et les autres des phosphates tribasiques.

Le nitrate d'argent précipite cette dissolution en blanc; le précipité est soluble en partie et sans effervescence dans l'acide nitrique avec résidu de chlorure d'argent, et quand on neutralise par l'ammoniaque il se produit de nouveau un précipité blanc de pyrophosphate d'argent.

La partie insoluble des cendres du sang d'oiseaux est jaune ou rosée, quelquefois brunâtre; elle se dissout dans l'acide chlorhydrique sans effervescence, et quand on neutralise la dissolution par de l'ammoniaque, il se forme un précipité jaunâtre formé de phosphate de sesquioxyde de fer, de phosphate de chaux et de magnésie.

Les carbonates alcalins ne précipitent pas cette dissolution alcaline filtrée, preuve que la chaux et la magnésie s'y trouvent à l'état de phosphates; ces phosphates sont toujours bibasiques.

L'acide phosphorique a été constamment dosé par les procédés de MM. Will et Frésénius.

Voici les résultats analytiques obtenus par M. Enderlin :

Cendres de sang d'oie. — L'oie qui a fourni le sang n° I a été nourrie, pendant quelques jours, avec du pain et des pommes de terre ; mais il paraît qu'elle a peu mangé ; le sang fournit beaucoup de sérum et un caillot très-compacte.

Les cendres n° II proviennent du sang d'une oie qui a été gavée, pendant quelque temps, avec du maïs ; le sang n'avait pas la couleur normale, qui est cramoisie, mais il était de couleur chocolat.

100 parties de ces deux espèces de cendres ont donné :

	I.	II.
Phosphate de sesquioxyde de fer ($3PhO^5 + 2Fe^2O^3$)	9,61	11,07
Résidu d'acide phosphorique	22,66	30,94
Chaux	4,12	5,54
Magnésie	2,20	3,09

Acide sulfurique	1,10	0,32	
Chlore	24,04	16,45	
Potasse	16,20	10,91	
Soude	18,00	18,08	
Cendres obtenues	1,22	1,28	p. 100.

Cendres de sang de coq. — Le sang dont on a analysé les cendres a toujours été fourni par plusieurs coqs.

Le sang n° II a laissé séparer une très-grande quantité de sérum.

100 parties de ces cendres ont laissé un résidu de

	I.	II.	
	1,23	1,134	
renfermant en sels insolubles	17,78	21,21	p. 100.

$3PhO^5 + 2Fe^2O^3$	8,15	7,95
$2PhO^5,2MgO + PhO^5,2CaO$	9,63	13,26
Acide sulfurique	0,0	1,51
Acide phosphorique	17,36	11,74
Chlore	24,24	28,13
Potasse	20,71	12,24
Soude	21,80	26,04
Silice (SiO^2)	1,48	0,0

Le caillot fut séparé de la majeure partie du sérum à l'aide d'une légère expression dans du papier à filtrer, puis on l'incinéra.

M. Enderlin a ainsi examiné les cendres de différents caillots : dans tous il a trouvé de l'acide phosphorique bibasique dont la quantité correspondait à celui des céréales.

Les sels insolubles oscillent entre les nombres 23,26 et 32,43 pour 100.

L'acide phosphorique PhO^5, de la dissolution aqueuse considéré comme anhydre, était situé entre les limites 35 et 25 pour 100.

L'acide phosphorique total s'élevait à 47,37 pour 100.

M. Enderlin a aussi examiné les cendres de la chair de coq ; ces cendres renferment 3,7 pour 100 de substance insoluble dans l'eau ; elles consistent en phosphates alcalins sans doute tenus en dissolution par des pyrophosphates alcalins.

L'acide phosphorique qu'elles renferment correspond également à

celui des céréales qui est de 48 à 50 pour 100. L'auteur en a trouvé dans les cendres, 50 pour 100.

Cendres de sang de pigeon. — Les pigeons avaient été renfermés pendant plusieurs semaines.

	I.	II.	III.
Cendres en 100 parties.....	1,20	1,29	1,55
Résidu insoluble dans l'eau.....	22,64	22,08	23,17
100 parties de cendres ont donné :			
$3PhO^5,2Fe^2O^3$.....	9,434	9,96	9,76
$PhO^5,2CaO + PhO^5,2MgO$.....	13,207	12,12	13,41
Potasse.....	12,58	»	»
Sodium.....	21,07	»	»
Chlore.....	17,30	»	4,51
Acide sulfurique.....	0,943	»	»
Acide phosphorique.....	22,956	37,23	31,71

La partie soluble des cendres de la chair de pigeon, renferme beaucoup d'acide pyrophosphorique uni à la chaux et à la magnésie; la quantité de PhO^5 trouvée est de 37,5 pour 100.

Le *sang de canard* a laissé un résidu de 1,05 pour 100 de cendres qui se distinguent de celles des autres oiseaux en ce qu'elles renferment des phosphates alcalins qui précipitent le nitrate d'argent en jaune; cependant l'analyse a montré que ces cendres renferment beaucoup de pyrophosphates et peu de phosphates.

La partie soluble de ces cendres s'élève à 24,60 pour 100.

Le produit total de l'acide phosphorique est 34,91 pour 100. Ce nombre est le même que celui que M. Will a obtenu dans l'analyse des cendres de pois.

100 parties de cendres de sang de canard ont donné :

$3PhO^5 + 2Fe^2O^3$.....	9,978
Acide sulfurique.....	1,83
Chlore.....	13,11
Acide phosphorique.....	21,34

Le *caillot* du sang de canard a fourni 1,3 pour 100 de cendres renfermant 24,60 pour 100 de phosphates insolubles dans l'eau, et solubles dans l'acide chlorhydrique sans effervescence.

La dissolution aqueuse ne renferme que des pyrophosphates.

Ces cendres contiennent en centièmes :

Phosphate de fer, de chaux, de magnésie...	24,60
Pyrophosphate de potasse.....	72,33
Chlorure de sodium.....	1,32

Le sérum du sang de canard renferme 1,02 pour 100 de substances minérales renfermant 8,7 pour 100 de matières insolubles.

Ces cendres se dissolvent dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de gaz. La dissolution renferme des phosphates alcalins tribasiques, des chlorures, des carbonates, du phosphate de chaux et de magnésie, du carbonate de chaux ainsi que des traces de chaux caustique et de phosphate de fer.

Cendres de sang de moineau (Fringilla domestica). — Le sang de cet oiseau ne laisse séparer que peu de sérum; il est faiblement alcalin. Les cendres, qui sont blanches, se dissolvent dans l'acide chlorhydrique sans dégager de gaz.

La partie insoluble est formée de phosphate de fer, de chaux et de magnésie.

On trouve encore dans les cendres, des traces de chlorures et de sulfate, et beaucoup de pyrophosphates alcalins.

Sang de grenouille. — Ce sang est rouge cerise et se coagule au bout de peu de minutes; le sérum est alcalin, il est surnagé de gouttes huileuses.

Ce sang fournit 0,84 pour 100 de cendres légèrement rouges; elles se dissolvent dans l'acide chlorhydrique sans dégagement de gaz.

La dissolution aqueuse possède une forte réaction alcaline.

Deux analyses différentes ont donné en centièmes :

Phosphate de fer.....	9,61	10,53
Phosphate de chaux et de magnésie.... } Carbonates..... }	13,46	7,90
Phosphate de soude bibasique.....	38,52	40,44
Chlorure de sodium.....	31,83	39,26
Sulfate de potasse.....	1,55	1,72

M. Enderlin pense que les cendres renfermaient un mélange de phosphates alcalins bibasiques et tribasiques.

Chair de grenouille. — Les cendres en sont blanches et déliquescentes; elles se dissolvent presque entièrement dans l'eau; le résidu insoluble se dissout sans effervescence dans l'acide chlorhydrique.

Ces cendres renferment des pyrophosphates alcalins; elles contiennent, en tout, 43, 33 pour 100 d'acide phosphorique anhydre.

Sang de poisson. — Ce sang, qui provient de la *perca fluviatilis*, à ce que croit l'auteur, se coagule immédiatement. Le sérum en est rouge et il est recouvert de gouttes huileuses. Le sang a produit 1,11 pour 100 de cendres blanches et solubles dans l'acide chlorhydrique sans dégager de gaz; la partie insoluble dans l'eau s'élève à 19, 05 pour 100.

100 parties de ces cendres renferment :

Phosphate de fer.	9,52
Phosphate de chaux et de magnésie.	9,52
Phosphate de potasse bibasique.	36,00
Chlorure de sodium.	43,37

Les cendres de la chair du même poisson contenaient beaucoup de phosphates alcalins bibasiques, du phosphate de chaux et de magnésie, un peu de phosphate de fer, des traces de chlorures et des sulfates.

M. Enderlin a encore analysé les cendres de la mouche (*musca domestica*); elles étaient blanches, tachetées de brun provenant de pyrophosphate de sesquioxyde de fer; elles renfermaient 53,66 pour 100 de sels insolubles.

100 parties contenaient :

Phosphate de potasse bibasique.	33,70
Chlorure de sodium et sulfate de potasse.	12,64
Phosphate de chaux, de magnésie, de fer, et un peu de carbonates terreux.	53,66

Ces cendres se rapprochent de celles du sang des oiseaux.

L'auteur termine par 4 analyses de cendres provenant du sang de jeunes coqs dont 2 ont été nourris avec du froment et 2 avec de l'orge. L'eau qui leur servit de boisson se rapprochait, par sa composition, des eaux dites alcalines; sa composition sera publiée plus tard.

M. Enderlin n'a pas de documents relatifs à l'âge des animaux.

Le sang des 4 coqs qui était rouge foncé ainsi que celui des coqs nourris avec du froment, était complétement coagulé au bout de 18 heures, et le coagulum se recouvrit de taches noirâtres.

Nous donnons dans le tableau suivant, les 4 analyses.

	Coqs nourris avec du froment.		Coqs nourris avec de l'orge.	
	I.	II.	III.	IV.
Cendres insolubles dans l'eau	23,24	23,20	22,5	22,8
Phosphate de sesquioxyde de fer	8,45	8,70	7,5	7,6
Phosphate de chaux et de magnésie	14,79	14,50	15,0	15,2
Phosphate de potasse bibasique	52,34	50,48	25,0	24,4
Silicate de potasse	3,53	2,75	14,6	14,4
Chlorure de sodium et traces de SO^3KO	20,89	23,57	37,9	38,4

347. — De l'absence du cuivre et du plomb dans le sang; par M. Melsens (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXIII, p. 358). — **De la présence normale de plusieurs métaux dans le sang de l'homme, et de l'analyse des sels fixes contenus dans ce liquide;** par M. Millon (*Ibid.*, p. 372 et 508). — **Même sujet;** par le même (*Ibid.*, t. XXIV, p. 255). — **Sur la présence du cuivre dans le sang de l'homme;** par M. Deschamps d'Avallon (*Journal de Pharmacie et de Chimie,* 3e série, t. XIII, p. 88 et t. XIV, p. 410).

Nous avons indiqué (*Annuaire de Chimie,* 1848, p. 459) les expériences qui ont permis à M. Millon de retrouver constamment, dans le sang de l'homme, la silice dont l'existence était problématique, le plomb, le cuivre et le manganèse, qu'on avait considérés jusqu'ici comme accidentels. M. Millon avait insisté, en outre, sur la localisation de ces trois derniers métaux, dans les globules sanguins. Presque à la même époque, M. Deschamps est arrivé à des faits semblables à l'égard du cuivre. Peu de temps après, M. Melsens a publié des résultats négatifs : il a employé quinze pages environ à décrire toutes les précautions qu'il a prises pour obtenir du chlore, qui ne contient ni silice, ni manganèse, ni cuivre, ni plomb. M. Melsens, après avoir aussi bien établi sa supériorité d'expérimentations, a rempli son travail d'insinuations blessantes. M. Millon s'est contenté d'indiquer un procédé, qui dispense de toute la sagacité expérimentale de M. Melsens, et permet de n'user que d'une capsule de platine pour détruire complétement la matière organique du sang.

Voici les indications fournies par M. Millon, et sa réponse à M. Melsens :

« On introduit 500 grammes environ de caillot sanguin dans une capsule de platine de capacité suffisante, que l'on chauffe aussitôt

sur un feu de charbon très-ardent. Dès que les parties volatilisables se sont dissipées, et qu'on a un charbon noir dont la combustion reste insensible malgré le rouge vif de la capsule, on retire celle-ci du feu, on verse sur le charbon de l'eau distillée, on fait bouillir une minute environ, et l'on jette le tout sur un filtre de papier Berzelius. On perd la partie soluble des cendres, mais le filtre retient une matière noire dont on recommence aussitôt la calcination, en reportant filtre et matière dans la capsule de platine. Cette seconde opération suffit, ordinairement, pour donner un résidu salin non charbonneux; au besoin on passerait à une troisième calcination. On dissout ce résidu dans l'acide hydrochlorique, on évapore la liqueur acide à un feu doux, on reprend le résidu solide par de l'eau acidulée à l'acide hydrochlorique, et dans cette dernière dissolution, on dirige un courant d'hydrogène sulfuré. La liqueur est abandonnée pendant 24 heures dans un flacon fermé; le cuivre et le plomb se déposent à l'état de sulfure.

« C'est à cette méthode que j'ai donné la préférence pour doser spécialement le cuivre, le plomb et la silice. Quant au traitement du sang dilué, par les flacons remplis de chlore, et dans lesquels on a soin de maintenir le chlore en excès, c'est lui qui m'a fait découvrir la présence permanente de ces trois principes dans le sang, et m'a permis, au début de ces recherches, d'en apprécier la forte proportion. Cette action du chlore, que j'ai tenu principalement à faire connaître dans ma note, est d'une rapidité qui la rend précieuse pour l'analyse qualitative et quantitative des éléments minéraux contenus à forte dose dans le sang humain.

« M. Melsens a semé son article de quelques aménités scientifiques du genre de celles-ci :

« Les exagérations auxquelles M. Millon se livre.....; la légèreté « avec laquelle M. Millon traite les questions..., etc., etc. »

« Ceux qui ont lu ma lettre savent si elle était de nature à appeler ces agressions gratuites.

« En présence de faits très-positifs que rien ne détruira, mais qui peuvent dépendre, après tout, de conditions éventuelles et plus circonscrites que je ne le pensais, une négation bien établie aurait suffi : elle conservait toute la valeur et toute la dignité scientifiques désirables.

« *Comme les conditions éventuelles et circonscrites*, dont parle M. Millon, avaient été prises, par les rédacteurs des *Annales de*

Chimie, comme un aveu d'introduction fortuite du plomb et du cuivre, par les vases dans lesquels le sang avait été recueilli et manipulé, M. Millon a dû leur adresser la réponse suivante :

« J'affirme que les vases dont je me servais en recherchant les métaux contenus dans le sang de l'homme, n'ont pu fournir le cuivre et le plomb que j'ai signalés.

« Dans plus de trente analyses j'ai employé, pour recueillir le sang, les vases les plus divers, vases de grès, de porcelaine, de terre vernissée et de verre, et toujours la présence du cuivre et du plomb a été facile à constater. Il est à remarquer, en outre, que le caillot isolé des parois du vase contient une très-forte proportion de ces deux métaux, tandis que le sérum, qui mouille ces mêmes parois, en renferme une proportion infiniment moindre.

« Par les circonstances éventuelles et circonscrites dans lesquelles j'opérais, j'entends le régime particulier de l'armée et les ustensiles métalliques dont le soldat fait usage tant à la caserne qu'à l'hôpital.

« Quant à la méthode de calcination que j'ai décrite avec l'intention de l'opposer aux efforts si laborieux et si infructueux de M. Melsens, je la croyais simple, complète et irréprochable. Comme vous en jugez autrement, messieurs, je sollicite les conseils de votre bienveillante et judicieuse critique, pour compléter et corriger mon travail. »

Au même moment, M. Deschamps est venu fournir des détails précis sur la méthode qu'il emploie en recherchant le cuivre dans le sang de l'homme. Les résultats négatifs de M. Melsens n'en restent pas moins comme une preuve de l'exception qu'on peut rencontrer dans cette présence du cuivre et du plomb, à moins qu'on n'en tire une autre preuve contre M. Melsens. De nouvelles expériences décideront.

348. — Composition du sang dans un cas de scorbut, et nouveau moyen de doser la fibrine du sang humain; par MM. Chatin et Bouvier (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. IV, p. 441).

Le sang d'un scorbutique a offert la composition suivante :

	gr.
Fibrine	4,0
Globules	86,3
Albumine	62,3
Principes solubles et non coagulables	16,3
Eau et perte	831,1

Les auteurs sont convaincus que la fibrine s'isole mal et reste en partie adhérente aux globules, à moins que le sang ne soit doué d'une plasticité très-grande; pour remédier à cet inconvénient, ils proposent d'ajouter au sang de l'homme le sang d'un animal à fibrine très-plastique, par exemple, celui de la vache, du porc et même du chien. La fibrine du sang le plus plastique entraîne complétement, en se ramassant par le battage, les molécules les plus divisées de la fibrine humaine. On réserve la moitié du sang de l'animal pour en doser directement la fibrine et faire ensuite une soustraction sur la fibrine du mélange.

Le sang d'un homme atteint de fièvre typhoïde, analysé seul, a donné 0,0024 de fibrine; mélangé à du sang de vache, il a fourni 0,0032, toute soustraction faite.

Celui d'un homme atteint de rhumatisme aigu a fourni seul 0,006 de fibrine, et avec du sang de porc 0,0062.

Un homme bien portant, mais sujet à des éblouissements, a donné pour chiffre de fibrine 0,0022, et dans le sang mélangé 0,0024.

349. — Analyse du sang artériel et du sang veineux; par MM. Poggiale et Marchal (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 143).

Chez un malade affecté d'encéphalite, suite d'érésipèle, on pratiqua simultanément une saignée de l'artère temporale et une saignée du bras, et voici le résultat de cette double analyse :

		Sang artériel.	Sang veineux.
	Matières solides	177,54	181,59
	Eau	822,46	818,39
Partie solide du sang.	Fibrine	6,17	6,08
	Albumine	66,03	61,37
	Globules	97,46	106,05
	Matières grasses	1,10	1,20
	Chlorure de sodium	3,15	3,29
	Sels solubles	2,10	2,19
	Phosphate de chaux	0,79	0,76
	Sesquioxyde de fer	0,63	0,58
	Perte	0,11	0,09

350. — Moyen de distinguer le sang de l'homme; par M. Casanti (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. IV, p. 673).

L'auteur emploie une dissolution d'acide phosphorique d'une densité de 1,18; il dessèche le sang par évaporation, le réduit en poudre fine, puis verse sur cette poudre une certaine quantité de la solution d'acide phosphorique; il fait enfin le mélange intime avec une baguette de verre.

Est-ce du sang humain, celui-ci se gonfle d'abord, se ramollit, forme bientôt un tout adhésif, une masse brillante, de la couleur du foie, de la consistance d'un extrait très-dense, très-plastique. En comprimant la masse avec un tube de verre, elle cède à la pression sans se diviser et devient au contraire plus homogène et plus cohérente.

Fait-on la même expérience avec du sang de bœuf, de veau, de mulet, de cheval, de jument, de porc, ou de chevreuil, voici comment les choses se passent. Les molécules sanguines pénétrées par l'acide se gonflent et se ramollissent d'abord; mais au lieu de se réunir pour former une seule masse homogène, elles se forment en divers grumeaux de la couleur du foie, très-durs et très-brillants, qui refusent obstinément d'adhérer entre eux; pressés par la baguette de verre, ils paraissent peu cohérents, peu tenaces et se divisent de plus en plus.

Le sang des gallinacés ne se prend nullement en masse cohérente; quant au sang de chat, il se comporte d'abord comme celui de l'homme, mais il offre moins de densité et de cohérence.

351. — Sur une fonction des corpuscules rouges du sang et sur la marche de l'artérialisation; par M. C. O. Rees (*L'Institut*, 1848, nos 771, p. 315, et 772, p. 320).

L'auteur considère que dans la transformation du sang veineux en sang artériel, il se fait une mutation très-importante, inaperçue jusqu'ici et qui a son point de départ dans une matière grasse phosphorée. Cette matière, qui réside dans le globule veineux, s'oxyde en passant dans le sang artériel, elle sort en même temps des globules pour entrer dans le sérum, de sorte que, pour se servir des expressions mêmes de M. Rees, le type du *sang veineux* serait : 1° un globule contenant une matière grasse phosphorée; 2° un sérum dépourvu de phosphate alcalin, tandis que le type du *sang artériel*

serait : 1° un globule ne contenant pas de matière grasse phosphorée ; 2° un sérum renfermant une grande proportion de phosphate alcalin.

L'expérience confirmerait pleinement ces vues ; ainsi les cendres provenant du sérum du sang veineux ne contiendraient pas de phosphate alcalin, on en trouverait au contraire abondamment dans le caillot. Enfin, ce serait précisément l'inverse dans le sang artériel.

M. Rees agit, dans ses expériences, sur 2 ou 3 grammes de sang ou de caillot artériel dans une capsule de platine ; il se borne ensuite à constater la présence ou l'absence des phosphates.

352. — Analyse du sang de poule ; par M. Henneberg (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXVI, p. 112).

L'analyse des cendres du sang de poule que nous avons donnée d'après M. Henneberg, dans l'*Annuaire de Chimie,* 1848, p. 462, doit être rectifiée, suivant l'auteur, de la manière suivante :

Voici, après avoir retranché le charbon, la composition en centièmes des cendres du sang de poule :

	I.	II.
Chlorure de potassium	29,14	36,81
Chlorure de sodium	16,87	3,31
Soude	21,04	24,02
Phosphate alcalin	19,63	»
Acide phosphorique	»	20,24
Acide sulfurique	1,19	0,97
Sesquioxyde de fer	3,99	4,77
Chaux	1,03	0,93
Magnésie	0,22	0,46
Phosphates terreux et métalliques	6,99	8,49

L'origine du sang n° I n'est pas indiquée ; n° II a été fourni par un mélange de sang de poule et de sang de coq d'Inde.

Il est à remarquer qu'il n'est plus question ici de la silice que M. Henneberg avait signalée dans ses précédentes analyses ; c'est un fait important, surtout depuis le travail de M. Gorup Besanez sur la silice du règne animal. (Voir plus bas, p. 580.)

353. — Sur une modification dans l'emploi du sang propre à clarifier les sirops ; par MM. Bobierre et Dureau (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 336).

Les auteurs résument ainsi qu'il suit leur procédé et les avantages qu'il offre :

« Dans le travail ordinaire de la clarification, on jette le sang dans la chaudière à clarifier, aussitôt après la dissolution du sucre sous l'influence de la chaleur, mais avant cependant que l'ébullition soit manifestée dans la masse. Le noir animal fin est introduit en même temps.

« Notre procédé diffère essentiellement de cette méthode. Le mélange clarificateur que nous employons est obtenu par la combinaison opérée d'avance entre le sang et le noir animal fin. Non-seulement, en opérant par ce moyen, on n'atténue pas les propriétés utiles des deux corps employés, mais on les augmente sensiblement, puisque nous avons reconnu, d'après les résultats d'un travail en grand et prolongé, qu'il permettait une légère économie sur l'emploi du sang et du noir animal. La clairce obtenue est d'ailleurs parfaitement décolorée et inodore. Cette seule circonstance indique, d'une manière significative, l'importance de l'amélioration dont on peut résumer ainsi qu'il suit les conséquences :

« 1° Imputrescibilité de la matière albumineuse du sang sous l'influence de son mélange préalable avec le noir animal employé dans la clarification même ;

« 2° Influence directe exercée par cette méthode sur la décoloration des clairces, le rendement et la qualité des mélanges ;

« 3° Notable amélioration hygiénique introduite dans le maniement et l'emploi du sang destiné aux raffineries ;

« 4° Économie résultant de la conservation plus longue des parties albumineuses, chez lesquelles les influences atmosphériques déterminent toujours une prompte putréfaction.

« Ce procédé a reçu depuis un an la sanction de la pratique dans deux raffineries de Nantes, montées sur une vaste échelle. »

354. — Moyen de reconnaître le sang répandu sur les vêtements ; par M. Piria (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. IV, p. 168).

La fibrine du sang a la propriété de se fixer sur les tissus ligneux (vêtements de lin ou de chanvre). L'acide sulfurique dissout ces tissus et n'altère pas la fibrine, de façon que, si on soupçonne la présence du sang sur un tissu maculé, il suffit de le plonger dans l'acide sulfurique concentré qui dissoudra le tissu et laissera la fibrine intacte : elle forme une espèce de réseau, sur lequel le tissu a imprimé sa texture.

355. — Observations sur l'influence que le sel ajouté à la ration des vaches peut exercer sur la production du lait ; par M. Boussingault (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXII, p. 503).

La vache mise en expérience était bonne laitière ; le 1er mars 1847 elle a fait deux veaux et a été saillie le 21 mai ; à partir du 29 avril, on l'a rationnée avec du foin de bonne qualité donné à discrétion.

Dans une première série de 20 jours, où la vache n'a pas reçu de sel, le foin consommé par jour a été. 19kil,57
Le lait obtenu par jour a été. 7kil,90

100 kilogrammes de foin ont produit 40lit,39 de lait ; le poids de la vache s'est maintenu à 493 kilogrammes.

Dans une deuxième série de 27 jours, avec une addition quotidienne de 60 grammes de sel, il y a eu :

Foin consommé par jour. 19kil,85
Lait obtenu par jour. 7kil,93

100 kilogrammes de foin ont produit 40lit,04 de lait ; le poids de la vache, à la fin de l'expérience, était de 498 kilogrammes.

Dans cette expérience, l'influence du sel a été nulle tant sur la production du lait que sur la consommation du fourrage.

356. — Recherches sur l'influence que certains principes alimentaires peuvent exercer sur la proportion de matière grasse contenue dans le sang; par M. Boussingault (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 460).

« M. Boussingault a constaté d'abord que le sang des pigeons et des canards ne contient, aussi bien que celui de divers animaux, qu'une quantité minime de principe gras, 4 à $\frac{5}{1000}$ environ; mais il a reconnu en outre que le sang est tout aussi riche en graisse, soit que le régime consiste presque exclusivement en matière grasse, soit qu'il consiste en substances qui en sont entièrement dépourvues, par exemple, en amidon ou en blanc d'œuf.

On a procédé à ces recherches de la manière suivante :

Les animaux mis en expérience n'avaient pas mangé depuis 36 heures. Dans chacun des lots formés on tuait un individu à jeun; mais les autres étaient nourris avec divers aliments, et pendant un certain temps.

Le sang recueilli dans une capsule était pesé, séché à l'étuve, puis broyé pour être de nouveau soumis à une dessiccation prolongée à la température de 120 à 130°; le sang a été considéré comme sec, lorsque la perte de poids n'était plus que de quelques millièmes après une heure de dessiccation. M. Boussingault indique cette circonstance, parce qu'il n'est pas parvenu à obtenir une matière sèche qui ne continue pas à éprouver une perte, faible à la vérité, mais une perte sensible, par un séjour prolongé dans l'étuve chauffée à 130°. Il a, par curiosité, continué une dessiccation de sang pendant plusieurs jours, et la matière a constamment éprouvé une perte. L'auteur pense donc qu'il n'est pas impossible qu'à cette température des matières organiques éprouvent une sorte de combustion très-lente.

Le sang desséché était traité, à plusieurs reprises, par l'éther.

La matière grasse abandonnée par l'éther a toujours été lavée à l'eau avant d'avoir été pesée; cette matière s'est toujours offerte à l'état d'une graisse jaune, ayant la consistance du miel et une odeur caractéristique et désagréable. La matière grasse du sang paraît être identique à celle que l'on extrait du chyme.

Voici, page 570, le résumé des expériences :

	Quantité de sang sur laquelle on a opéré.	Sang sec obtenu.	Matière sèche pour 1 de sang.	Graisse obtenue.	Proportion de graisse dans le sang normal.	NOURRITURE consommée.
Ire SÉRIE.						
Pigeons de trois semaines...	17,30	2,86	0,1893	0,036	0,0021	Amidon.
	17,34	3,27	0,1946	0,097	0,0056	Blanc d'œuf.
	14,95	2,86	0,1913	0,065	0,0043	Rien.
IIe SÉRIE.						
Pigeons d'un mois	14,315	2,58	0,1800	0,071	0,0046	Amidon.
	15,40	2,99	0,1942	0,085	0,0055	Blanc d'œuf.
	14,435	2,83	0,1961	0,094	0,0065	Lard.
	13,94	2,03	0,2174	0,044	0,0036	Rien.
	13,325	2,52	0,1906	0,094	0,0070	Rien.
IIIe SÉRIE.						
Canards	48,710	7,50	0,1540	0,204	0,0042	Amidon.
	34,260	6,27	0,1825	0,152	0,0044	Blanc d'œuf gélatine.
	37,550	8,105	0,2158	0,277	0,0049	Noix.
	33,570	6,02	0,1793	0,114	0,0034	Rien.

357. — Sur les usages du suc pancréatique ; par M. Cl. Bernard (*L'Institut*, n° 748, p. 137).

Le suc pancréatique est un fluide limpide, visqueux, alcalin, ayant des propriétés physiques analogues à celles de la salive, mais en différant complétement sous le rapport des propriétés physiologiques. D'après M. Cl. Bernard, le suc pancréatique est l'agent indispensable à la digestion des matières grasses. Voici quelques expériences sur lesquelles l'auteur base son opinion.

Si l'on mélange, dans un tube de verre, de l'huile et du suc pancréatique récent, l'huile se trouve immédiatement émulsionnée de la manière la plus complète. L'émulsion s'opère également bien avec le saindoux, le beurre ou le suif quand on agit à la température de 35 à 40°. Aucun autre fluide de l'économie ne possède cette propriété.

L'action du suc pancréatique sur les corps gras n'est pas une sa-

ponification ou une combinaison chimique. C'est d'abord une division très-grande de la matière grasse, division qui s'opère sous l'influence d'une substance particulière renfermée dans le suc pancréatique. Cependant cette substance, précipitable et destructible par la chaleur, ne borne pas là son rôle ; elle exerce encore d'autres modifications beaucoup plus profondes sur les corps gras.

En effet, dans les corps gras neutres émulsionnés par le suc pancréatique, il se développe rapidement une réaction acide très-énergique, et l'odeur des acides butyrique, sébacique devient très-prononcée si l'on a fait usage de beurre ou de suif ; et, dans tous les cas, le corps gras neutre se décompose en acide gras et en glycérine.

La bile enlève, comme on sait, les taches produites par les corps gras, cependant elle n'altère pas ces corps. Le suc pancréatique au contraire, qui les décompose, ne jouit pas au même degré de la propriété d'enlever ces taches. On s'explique ces faits, en apparence contradictoires, en se rappelant que la bile dissout les acides gras ; c'est sans doute à cet état que se transforment les corps gras neutres quand ils ont été exposés à l'air sur un tissu où ils constituaient une tache.

Lorsque la bile se trouve mélangée au suc pancréatique, ainsi que cela a lieu dans le duodénum, elle possède à la fois la double propriété de dissoudre les corps gras neutres et les acides gras.

De ce que le suc pancréatique décompose les corps gras neutres en acides gras et en glycérine, M. Cl. Bernard ne croit pas cependant que ce n'est qu'à ces deux états que les corps gras sont absorbés. Dans les cas ordinaires ils le sont à l'état de simple émulsion ; c'est à la graisse absorbée sous cette forme que le chyle doit son apparence laiteuse.

Or, sans le suc pancréatique, il n'y a, selon M. Cl. Bernard, pas d'émulsion et par conséquent pas d'absorption des corps gras.

L'auteur insiste encore sur ce point que le rôle du pancréas est tout différent de celui des glandes salivaires, et que la dénomination de *glande salivaire abdominale*, donnée au pancréas, est tout à fait fautive.

358. — Mémoire sur la statique chimique du corps humain ; par M. Barral (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 361).

L'auteur a présenté les résultats généraux de ses expériences dans un résumé que nous reproduisons textuellement :

« Dans ce mémoire, nous avons cherché à résoudre, par l'analyse directe des aliments et des évacuations de l'homme, le problème suivant : « Connaissant la quotité et la composition élémentaire des aliments, tant solides que liquides, ingérés chaque jour, établir la quotité et la composition élémentaire des évacuations, des transpirations et excrétions diverses, de manière à pouvoir poser l'équation des gains et des pertes du corps humain. » Notre travail est trop surchargé d'analyses chimiques et de chiffres pour qu'il soit possible de présenter ici autre chose que les conclusions résumées.

« 1° Nous avons trouvé, pour le carbone brûlé chaque jour par l'oxygène de la respiration des proportions identiques à celles auxquelles sont arrivés, par une autre voie, MM. Andral et Gavarret. Mais aux causes de variations indiquées par ces auteurs, il faut en ajouter une nouvelle. La quantité de carbone consommé en hiver est plus forte d'un cinquième environ que celle consommée en été.

« 2° La quantité d'azote contenu dans les aliments est supérieure à celle des évacuations, de telle sorte qu'il doit y avoir une portion de ce gaz exhalée dans la perspiration. Cette portion s'élève du tiers au quart de la quantité d'azote ingéré, mais elle n'est que la centième partie de l'acide carbonique produit. Dans une bonne alimentation, le rapport du carbone à l'azote est d'environ de 100 à 8.

« 3° L'hydrogène et l'oxygène ne se trouvent pas dans les proportions exactes pour la formation de l'eau ; il y a toujours dans les aliments un excès d'hydrogène que l'on peut considérer comme étant brûlé en partie par l'oxygène de la respiration. L'hydrogène, ainsi brûlé est, en moyenne, l'équivalent du tiers du carbone transformé en acide carbonique. Cet hydrogène brûlé dans la respiration n'est point tout l'hydrogène des aliments ; les évacuations sont plus riches en hydrogène que les aliments dans le rapport de 8 à 5 environ.

« 4° L'oxygène nécessaire pour transformer en acide carbonique et en eau le carbone et l'hydrogène des aliments brûlés dans la respiration, est au bol alimentaire dans le rapport de 1 à 3.

« 5° L'eau, tant naturelle que formée par suite de la respiration et de la digestion, est, en moyenne, les 67 centièmes du bol alimentaire augmenté de l'oxygène atmosphérique qui se combine avec lui.

« 6° L'eau de la perspiration est, en général, un peu supérieure à celle des évacuations. Cependant, chez un vieillard, l'eau transpirée s'est trouvée réduite au tiers de l'eau des urines et des excréments.

« Pour trois expériences, nous avons trouvé plus de chlore dans les

aliments que dans les évacuations ; pour deux autres expériences, l'excès de chlore, mais très-faible, s'est trouvé dans les évacuations. Une certaine quantité de chlorure de sodium, qui s'élève parfois jusqu'au tiers de la quantité ingérée, ne sort pas par les évacuations ; il nous a paru que ce phénomène se manifeste immédiatement après le bain.

« 7° L'équation de la statique chimique du corps humain peut s'écrire ainsi :

Entrée		= 100 =	Sortie			
Aliments solides et liquides.	Oxygène.	Eau de la perspiration.	Acide carbonique.	Évacuations.	Autres pertes.
74,4	25,6	34,8	30,2	34,5	0,5

En général, la perspiration est aux évacuations :: 2 : 1; nous avons trouvé une exception pour un vieillard chez lequel les évacuations étaient plus fortes que la perspiration.

« 8° En défalquant de la quantité totale de chaleur produite chaque jour la chaleur prise par l'évaporation de l'eau transpirée, celle enlevée par l'air de la respiration, celle enfin prise par les aliments et les évacuations, nous avons trouvé, par le calcul, que la moyenne de la chaleur perdue par le rayonnement est de 30000 par jour ou 1250 par heure en été, et de 42000 par jour ou 1750 par heure en hiver. On peut écrire entre la chaleur dégagée ou gagnée par le corps et la chaleur perdue l'équation suivante :

Chaleur dégagée.		Chaleur prise par l'évaporation de l'eau de la perspiration.	Chaleur enlevée par l'air de la respiration.	Chaleur prise par le bol alimentaire.	Chaleur prise par les évacuations.	Chaleur perdue par le rayonnement et le contact.
100	=	24,1	+ 7,3	+ 2,2	+ 1,8	+ 64,6 »

359. — Modifications que diverses substances éprouvent en passant dans l'urine ; par M. Woehler et Frerichs (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIV, p. 60).

Voici comment les expériences ont été disposées :

La substance fut introduite dans l'estomac de l'animal soit à l'état de mélange avec les aliments, soit à l'aide d'un tube élastique. L'animal fut ensuite placé dans une caisse doublée de fer-blanc ; le fond

de cette caisse était en entonnoir : cette disposition permit de recueillir l'urine.

Les animaux mis en expérience étaient, pour la majeure partie, des chiens.

1) L'*acide salicyleux* administré depuis $\frac{1}{2}$ gramme jusqu'à 4 grammes, exerçait une vive irritation sur les muqueuses ; cependant son action n'était pas toxique. Les animaux étaient d'abord inquiets, la bouche se couvrit d'écume, mais ils ne tardèrent pas à revenir.

L'acide salicyleux s'est constamment retrouvé intact dans l'urine, et quoique isomère de l'acide benzoïque, il n'a produit aucune trace d'acide hippurique.

De même encore on ne trouva pas d'acide salicylique dans cette sécrétion.

2) *Essence d'amandes amères exempte d'acide cyanhydrique.* — Sous le rapport de son action sur l'organisme animal, les indications varient considérablement. Robiquet ne lui attribue aucune action ; Vogel au contraire, la croit toxique ; Pereira croit avoir confirmé les observations de Vogel par une série d'expériences.

Cependant MM. Woehler et Frerichs ont établi la parfaite innocuité de cette substance bien privée d'acide prussique. 2 grammes d'essence, administrés à un petit chien, irritèrent les muqueuses comme toutes les essences, ils provoquèrent la salivation mais sans effets toxiques. L'urine renfermait de l'oxalate de chaux et de l'acide hippurique.

3) *Amygdaline.* — Il ne paraît pas qu'il existe dans l'organisme animal une substance qui puisse agir comme l'émulsine ; en effet, les auteurs déclarent l'amygdaline tout à fait inoffensive, d'accord, en ceci, avec les observations de Buchner.

Cependant, deux fois, en administrant de grandes quantités d'amygdaline, ils ont observé les symptômes de l'empoisonnement par l'acide prussique.

Ces observations ont été faites, l'une sur un jeune chien auquel on administra 3 grammes d'amygdaline ; l'autre avec un chien parfaitement développé qui reçut 5 grammes de cette matière. D'abord ces deux animaux tombèrent malades ; ils furent pris de vomissements, la respiration se ralentit et les extrémités parurent paralysées.

Au bout de 8 heures les deux chiens revinrent de leur étourdissement et ne tardèrent pas à se remettre. Dans ces deux cas, la production de l'acide cyanhydrique était incontestable, l'haleine pos-

sédait l'odeur de cet acide. Mais en même temps une grande partie de l'amygdaline avait passé intacte dans l'urine, il n'y avait pas d'acide hippurique.

Dans les autres expériences, et en employant les mêmes quantités d'amygdaline, on n'a rien observé de pareil, aussi l'urine ne renfermait ni amygdaline ni acide hippurique.

4) 2 grammes d'*éther benzoïque* ont produit sur un chien les effets d'une très-forte ivresse, qui n'a duré que dix minutes.

L'urine était acide ; elle renfermait assez d'acide hippurique. Soumise à la distillation, cette urine a produit un liquide qui renfermait beaucoup de carbonate d'ammoniaque.

5) Le *baume du Pérou* a déterminé une formation d'acide hippurique. Chauffée avec de l'acide hydrochlorique cette urine devint pourpre ; ce qui prouve qu'indépendamment de l'acide cinnamique il passe encore une autre matière dans l'urine.

6) Le *tanin* fut administré d'abord à la dose de 0,5 gramme, puis on augmenta jusqu'à 6 grammes. L'animal ne parut pas incommodé ; néanmoins il eut des constipations sans que l'appétit en diminuât. L'urine avait d'abord la couleur normale, plus tard elle brunit et enfin elle devint noire et opaque.

L'acide tannique s'était transformé en acide gallique et en acide pyrogallique ; la facilité avec laquelle cet acide se transforme en composés ulmiques, explique la couleur brune de l'urine rendue en dernier lieu.

Il est à remarquer que trois jours après que l'administration du tanin eut cessé, l'urine était encore colorée en brun et réagissait sur les sels de fer.

7) *Urates et allantoïne.*—En expérimentant sur ces substances, on avait surtout pour but d'apprendre si dans l'organisme animal, l'acide urique se comportait comme avec le peroxyde de plomb, c'est-à-dire s'il se transformait en urée, acide oxalique et allantoïne. Cette opinion qui n'était pas fondée sur des faits, avait trouvé assez de crédit ; c'est à son aide qu'on a expliqué la formation des calculs muraux.

Vu les difficultés de constater si dans l'urine de l'homme ou du chien, l'urée avait augmenté sous l'influence de l'administration d'un urate, on expérimenta sur un lapin dont l'urine avait été examinée préalablement avec soin et qui ne renfermait que très-peu d'urée. Avec 2 grammes $\frac{1}{2}$ d'urate de potasse, l'urée avait augmenté

considérablement; la quantité avait au moins quintuplé : cinq expériences ont fourni constamment le même résultat.

On a injecté, dans la veine jugulaire d'un chien, une dissolution de 1,5 d'urate d'ammoniaque. L'urine ne déposa pas d'urates, mais on y trouva beaucoup de cristaux d'oxalate de chaux.

Un homme ayant pris, le soir, 4 grammes d'urate d'ammoniaque, laissa le lendemain de l'urine dont la densité était de 1032; il s'était formé un sédiment blanc formé, en majeure partie, d'oxalate de chaux renfermant un peu d'urate d'ammoniaque.

Une autre fois on prit 4,5 grammes d'urate d'ammoniaque; on observait encore le même dépôt d'oxalate de chaux qui renfermait, cette fois, des lamelles épithéliales. Cette urine possédait une très-forte densité et elle était riche en urée.

L'acide urique se transforme donc, en effet, en acide oxalique et en urée, dans l'organisme; mais il a été impossible de constater la formation de l'allantoïne.

MM. Woehler et Frerichs ne croient pas devoir admettre que cette formation n'a pas lieu; s'ils n'ont pu s'en assurer, c'est qu'on ne connaît pas encore suffisamment les produits de décomposition de l'allantoïne.

8) *Sulfocyanure de potassium.* — On a expérimenté avec ce composé dans l'espoir d'arriver à quelques renseignements sur l'origine de la cystine et sur l'état sous lequel elle renferme le soufre. Mais ce sulfocyanure s'est toujours retrouvé intact dans l'urine. Il n'a pas produit d'effets toxiques, même à de hautes doses; dans ce cas cependant il influença la moelle épinière. Avec 5 grammes de ce sulfocyanure un chien a été paralysé; son urine renfermait beaucoup de fibres spermatiques.

9) *Combinaison d'huile de moutarde et d'ammoniaque.* — Pas d'effets toxiques. L'urine renferme du sulfocyanure d'ammonium. Cette transformation a été observée sur le chien, le lapin et l'homme.

L'essence de moutarde se décompose donc, dans l'organisme, de la même manière qu'en présence de la chaux sodée.

On n'a pu établir ce que devenait l'allyle, et il ne se produit aucune odeur qui pût rappeler celle de l'huile d'ail.

Administrée en petite quantité à l'homme, cette combinaison produit des insomnies, des palpitations de cœur et une forte irritation du système nerveux.

10) Le *Quinno* ne possède pas les propriétés toxiques qu'on se-

rait tenté de lui attribuer en considérant sa forte odeur et son action sur la peau. 0,5 et 1 gramme ne produisaient aucun effet sur un chien ; on ne le retrouva pas dans l'urine et il fut impossible d'établir ce qu'il était devenu.

11) Il en est de même de l'aniline qui n'a pas non plus d'action.

12) *Acide carbolique.* — Cet acide est un poison violent. Quelques gouttes mêlées avec de l'eau ont suffi pour tuer des chiens, des lapins et des cochons de mer, au bout d'un quart d'heure, avec des convulsions.

Les auteurs pensent qu'il est possible que le castoréum doive une partie de ses propriétés médicinales aux petites quantités de cet acide qu'on y a constatées. Ils ont fait quelques expériences avec cet acide, sur des hystériques et ils ont, en effet, obtenu des résultats satisfaisants.

13) *Alloxantine.* — 5 à 6 grammes d'alloxantine n'ont pu être retrouvés dans l'urine de l'homme ; l'alloxane n'a pu l'être davantage ; dans les deux cas l'urine était riche en urée.

L'*urée* s'est retrouvée intacte dans l'urine ; on pouvait penser qu'elle se transformerait en carbonate d'ammoniaque.

Acide phosphoreux et acide arsénique. — MM. Weigel et Krug ont depuis longtemps fait avec des lapins des expériences sur les effets que produit sur la muqueuse de l'estomac, l'acide phosphorique renfermant de l'acide phosphoreux ou de l'acide arsénique. Ils ont établi qu'à des doses modérées, l'acide phosphorique pur n'agissait nullement sur l'estomac, mais que l'acide souillé d'acide phosphoreux produisait des ulcérations sur la muqueuse, et que l'acide phosphorique renfermant un douzième de grain d'acide arsénique agissait comme un poison mortel.

La fréquente présence de ces impuretés dans les préparations officinales, et les phénomènes pathologiques, que produit la préparation du phosphore et notamment celle de l'acide phosphoreux, donnent un nouvel intérêt aux expériences de MM. Woehler et Frerichs. Elles furent faites avec des substances tout à fait pures et préparées *ad hoc*.

Acide arsénique. — On ingéra 2 grammes d'une dissolution d'acide arsénique dans l'estomac d'un lapin à demi développé. Cet animal ne ressentit rien pendant deux heures, mais le lendemain il était mort, après avoir eu d'abondantes évacuations. L'estomac n'avait pas éprouvé d'altération dans sa texture ; çà et là cependant les vaisseaux étaient injectés ; même observation pour un chien.

L'acide arsénique est donc beaucoup moins vénéneux que l'acide arsénieux.

L'*arséniate de chaux*, administré à la dose de 3 grammes, a déterminé la mort d'un chien bien développé; il est possible que cet arséniate ait subi une décomposition ; toujours est-il qu'il paraît avoir une action locale plus prononcée que l'acide arsénique libre.

Acide phosphoreux. — 0,5 gramme de cet acide injecté, à l'état de dissolution, dans l'estomac d'un pigeon, produisit, au bout d'un quart d'heure, des difficultés dans la respiration qui cessèrent de temps en temps. Puis l'animal devenait inquiet, il eut des palpitations de cœur et mourut au bout d'une heure.

Un cochon de mer mourut ainsi au bout de quelques minutes.

Un chat mourut au bout de trente-six heures.

On voit donc que l'acide phosphoreux est un poison, et il est intéressant de constater que l'analogie entre le phosphore et l'arsenic se maintient également dans l'action de ces corps sur l'organisme animal. Les combinaisons les moins oxydées du phosphore et de l'arsenic exercent l'action la plus forte.

360. — Recherches sur le principe de la rhubarbe qui passe dans l'urine; par M. Schlossberger (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 83).

Dans l'*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 358, nous avons parlé d'une analyse de la rhubarbe faite par MM. Bley et Diesel; cette analyse ne différait pas beaucoup de celle que l'on doit depuis longtemps déjà à MM. Doepping et Schlossberger, d'après laquelle cette racine renferme, entre autres, 3 substances colorées intermédiaires aux résines et autres matières extractives. Deux de ces matières sont incristallisables ; elles ont été nommées par ces chimistes l'une phaïorétine (résine brune) et érytrorétine (résine rouge); la troisième, cristallisant en grains, a été trouvée identique avec l'acide chrysophanique que MM. Rochleder et Heldt avaient découvert dans le *parmelia parietina* (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 446).

Or, on sait que l'urine des malades qui ont pris de la rhubarbe se ressent de cette médication. Plusieurs physiologistes se sont occupés de ce phénomène. Tout récemment, M. Heller s'est assuré que la couleur varie suivant que l'urine est neutre, acide ou alcaline ; mais personne n'a cherché à déterminer la nature de la substance qui produisait ces colorations.

M. Schlossberger s'est chargé de ce soin, et il a vu que ce sont spécialement les deux substances incristallisables qui passent dans l'urine.

L'érytrorétine possède surtout cette propriété ; néanmoins l'odeur de la rhubarbe a complétement disparu ; il est vrai qu'aucune de ces résines ne possède par elle-même cette odeur.

L'acide chrysophanique ne paraît pas influencer sensiblement l'urine ; mais quand cet acide était administré avec l'érytrorétine et la phaïorétine, l'urine avait absolument toutes les propriétés de celle qui a été sécrétée sous l'influence de la teinture aqueuse de rhubarbe.

361. — Constitution physiologique de l'urine et de la bile ; par M. Cl. Bernard (*L'Institut*, n° 738, p. 63).

On sait combien sont différentes les analyses que beaucoup de chimistes ont faites avec la bile et l'urine. M. Cl. Bernard attribue ces divergences à ce qu'on a négligé d'examiner les conditions physiologiques dans lesquelles étaient placés les animaux.

Dans un précédent travail, M. Cl. Bernard a déjà montré que toutes les variétés d'urine, si nombreuses chez l'homme et les animaux à l'état physiologique, dépendaient exclusivement de la nourriture ; qu'en dehors de l'alimentation, c'est-à-dire durant l'abstinence, l'urine offre les mêmes caractères chez tous les animaux, et que, dans ces conditions, les urines de chien, de cheval, d'homme, etc., étaient toutes *acides, limpides*, et d'une couleur jaune ambré.

Depuis lors, M. Bernard a vu que cette identité se vérifiait également pour la composition chimique de l'urine chez ces mêmes animaux d'espèce différente, mais qui se trouvaient placés dans une condition physiologique semblable. Chez les herbivores, les carbonates et l'acide hippurique disparaissent de l'urine sous l'influence de l'abstinence, et alors l'urée se montre en très-forte proportion. Chez les carnivores, l'acide urique disparaît également dans l'abstinence, et l'urée seule persiste en très-grande quantité.

On voit, de cette manière, que tous les animaux privés d'aliments et vivant de leur propre substance, deviennent *carnivores*. L'urée est alors le seul principe de l'urine qui corresponde à cette nourriture que M. Bernard appelle *normale*, parce que, selon lui, l'urine qui en résulte doit servir de type et de point de départ

à toutes les recherches qu'on fera dans le but de comprendre les variations que peut offrir l'excrétion urinaire sous l'influence de la digestion.

La bile, malgré la divergence des chimistes sur sa composition, paraît devoir être ramenée, ainsi que l'urine, à une constitution primitive constante. De même que l'urine, la bile varie de réaction suivant le genre de nourriture ; elle est alcaline chez les *herbivores*, et acide chez les *carnivores;* et, par l'abstinence de tous ces animaux, la bile prend une réaction acide très-marquée.

M. Bernard conclut de ces faits que, dans l'analyse des liquides animaux, la question physiologique doit dominer la question chimique.

362. — Présence de la silice dans le règne animal; par M. Gorup-Besanez (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 321).

Dans un précédent travail (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 757), l'auteur a prouvé que les oiseaux qui se nourrissent de graines offrent une plus grande proportion de silice dans les plumes; un peu plus tard (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 462), M. Henneberg constata la présence de la silice dans le sang de la poule; il a également déterminé la silice des plumes de cet oiseau, et s'il en a obtenu une proportion plus considérable, c'est qu'il a opéré sur des plumes séchées à 120°, tandis que les plumes qui ont servi à M. Gorup-Besanez ont été séchées à l'air.

Dans le présent travail, M. Gorup-Besanez cherche à déterminer l'influence que l'espèce, la nourriture et l'âge peuvent exercer sur l'animal.

Les cheveux se sont montrés le moins influencés par les diverses conditions physiologiques, tandis que les plumes d'oiseaux ont varié pour la silice, suivant l'usage et la nourriture, ainsi qu'il résulte des développements dans lesquels nous allons entrer.

La méthode suivie généralement est celle qui a déjà été décrite. Pour les grands oiseaux, on s'est uniquement servi de la barbe des plumes, tandis que pour les petits on a pris la barbe avec le corps de la plume.

Les tableaux suivants résumeront les résultats :

ANIMAUX.		Sur 100 parties		Silice dans 100 part. de cendres.
Nourriture.	ESPÈCES.	cendres	silice.	
Grains, blés, etc.	1. Coq domestique (*Gallus domesticus*)	7,43	3,71	50
	2. Coq d'Inde (*Meleagris gallopavo*)	6,79	1,69	25
	3. Freux (*Corvus frugilegus*)	4,83	1,95	38
	4. Pigeon (*Columba domestica*)	2,37	0,59	25
	5. Oie (*Anser domestica*)	3,83	1,47	38
	6. Perdrix (*Perdix cinerea*)	3,79	2,47	65
	Moyenne	4,84	1,98	40
Poissons; œufs de poisson; insectes aquatiques; plantes aquatiques.	1. Goëland (*Larus canus*)	1,25	»	»
	2. Corbeau de nuit (*Ardea nycticorax*)	2,04	0,29	14
	3. Héron cendré (*Ardea cinerea*)	2,06	0,28	13
	4. Héron blanc (*Ardea garcetta*)	1,07	0,19	18
	5. Pélican (*Pelicanus onocrotalus*)	5,45	0,53	9
	6. Albatros (*Diomedea exulans*)	2,43	0,25	10
	7. Alcyon (*Alcedo hispida*)	0,99	0,09	10
	Moyenne	2,41	0,23	10,5
Mammifères; Insectes.	1. Effraie (*Strix flammea*)	2,92	1,35	46
	2. Chat-huant (*Strix aluca*)	1,41	0,39	27
	3. Buse (*Falco buteo*)	2,19	0,51	23
	4. Buse pattue (*Falco lagopus*)	2,14	0,61	28
	5. Epervier (*Falco nisus*)	2,70	0,87	32
	6. Corneille mantelée (*Corvus cornix*) (Nourris avec de la viande.)	1,62	0,11	7
	Moyenne	2,16	0,64	27
Insectes; œufs d'insecte; baies; charogne.	1. Pic vert (*Picus viridis*)	2,19	0,62	28
	2. Pie (*Corvus pica*)	3,78	1,51	40
	3. Coq de bruyère (*Tetrao tetrix*)	1,01	0,32	33
	4. Poule d'eau commune (*Gallinula chloropus*)	4,19	1,49	35
	5. Martinet (*Cypselus apus*)	4,45	1,21	27
	6. Perroquet (*Psittacus*)	5,31	1,19	22
	7. Cigogne (*Ciconia nigra*)	3,04	0,99	31
	8. Moineau (*Fringilla domestica*)	2,12	0,85	40
	9. Fauvette (*Fringilla spinus*)	2,11	0,52	25
	10. Hirondelle (*Hirundo urbica*)	1,65	0,47	28
	11. Grive chanteuse (*Turdus musicus*)	1,56	0,39	25
	12. Rollier commun (*Coracias garrula*)	2,43	0,79	33
	13. Canard sauvage (*Anas boschas*)	1,10	»	»
	14. Grive (*Turdus pilaris*)	1,77	0,26	15
	Moyenne	2,62	0,75	27
	MOYENNES D'APRÈS LA NOURRITURE :			
	Grains	4,84	1,98	40
	Poissons	2,41	0,23	10,5
	Viande	2,16	0,64	27
	D'insectes, de baies, etc.	2,62	0,75	27

On voit dans ce tableau que les cendres et la silice sont les plus abondantes chez les granivores, et que les plumes des oiseaux aquatiques contiennent le moins de silice. Si on se rappelle que, d'après les analyses de M. Johnston, les cendres de froment renferment 34 pour 100 de silice, que la paille en renferme 81 pour 100; l'orge, 50 pour 100, et la paille, 73 pour 100, enfin, que l'avoine contient 76 pour 100 de silice, et que les grains en sont généralement fort riches, on s'étonnera un peu moins de cette abondance de la silice dans les plumes des granivores.

Cette influence de la nourriture se reconnaît surtout chez la corneille manteléee qui a été exclusivement nourrie de viande.

Quant aux cendres, M. Gorup-Besanez pense que de même que dans beaucoup de cendres de plantes, il y existe entre la silice et l'acide phosphorique un rapport inverse. Les cendres d'oiseaux piscivores renfermaient le plus de fer; de plus, on y rencontrait des sulfates.

L'âge paraît aussi influent que la nourriture; le tableau suivant en est la preuve :

ANIMAUX.	Sur 100 p. de substance		Silice sur 100 p. de cendres.
	Cendres.	Silice.	
Picus viridis vieux.....	2,19	0,62	28
Id. jeune.....	1,65	0,32	19
Corvus pica vieux.....	3,78	1,51	40
Id. jeune.....	2,30	0,74	32
Columba domestica vieux.....	2,37	0,59	25
Id. jeune.....	0,86	»	»

Quant à l'influence de l'âge sur la richesse des plumes en silice, on reconnaît ce fait important que, sous ce rapport, il en est de la plume comme de l'os. A l'état de formation, par conséquent à l'état de cartilage, les os ne renferment que peu de phosphate de chaux comparativement à l'os proprement dit. De même la silice augmente dans la plume à mesure que cette dernière arrive à son développement (voy. le tableau suivant). D'ailleurs nous savons déjà par les

recherches de M. Henneberg que la silice se trouve dans le sang de poule à l'état soluble, car ce chimiste l'en a extraite par l'eau.

ANIMAUX.	Sur 100 p. de substance.		Silice sur 100 p. de cendres.	Sur 100 p. de substance.		Silice sur 100 p. de cendres.	Plumes caudales, etc. Sur 100 p. de substance.		Silice sur 100 p. de cendres.
	cendres	silice.		cendres	silice.		cendres	silice.	
1. Effraie.....	5,14	2,52	49	2,26	1,01	44	1,35	0,54	40
2. Chat-huant...	1,41	0,39	27	1,37	»	»	1,62	0,46	29
3. Buse.....	2,19	0,51	23	1,18	0,41	35	0,75	»	»
4. Pic vert.....	2,19	0,62	28	2,15	0,76	35	2,41	0,93	38
5. Freux.....	4,00	1,70	42	3,37	1,66	50	4,83	1,95	38
6. Coq d'Inde...	6,79	1,69	25	2,76	0,89	32	3,75	0,83	22
7. Coq domestiq.	7,43	3,71	50	1,76	0,26	15	4,18	1,19	28
Moyenne...	4,16	1,59	35	2,12	0,71	30	2,69	0,84	28

M. Gorup-Besanez a recherché la silice dans l'œuf, il n'en a trouvé que des traces douteuses dans l'albumine, mais il y a constaté la présence de beaucoup de carbonates.

Le jaune n'en renfermait pas du tout, mais il était riche en fer.

Au surplus, il résulte d'expériences faites par l'auteur sur des oiseaux, que l'organisme retient toujours une portion de la silice introduite avec les aliments.

La silice se rencontre aussi constamment dans les cheveux, les poils et la laine, et comme nous l'avons dit, la différence de nourriture n'y est pour rien cette fois. Les cendres la renferment dans les proportions dans lesquelles on la trouve dans les cendres de plumes d'oiseaux aquatiques. Ces conclusions se déduisent aisément du tableau qui suit :

CHEVEUX, LAINE, POILS.	Sur 100 parties.		Silice sur 100 parties de cendres.
	Cendres.	Silice.	
1. Lapins	2,88	0,34	11,8
2. Bœuf	4,83	0,52	10,8
3. Cheval	1,46	0,21	14,6
4. Chevreuil	7,11	0,57	8,1
5. Bouc	1,95	0,18	9,4
6. Chien	2,25	0,28	12,5
7. Brebis	3,23	0,29	8,3
8. Cochon de mer	1,31	0,12	9,4
9. Barbe d'homme	0,92	»	»
10. Cheveux bruns	1,57	0,22	13,89
11. Cheveux blancs	1,20	0,11	9,52
Moyenne	2,60	0,28	10,8

Les cendres de la laine ont été analysées d'après le procédé de M. Frésénius ; ce procédé consiste à chauffer les cendres avec de l'acide chlorhydrique, à évaporer ensuite à sec, à traiter par l'eau acidulée d'acide hydrochlorique et à filtrer, ce qui reste sur le filtre est de la silice, du sable et du charbon que l'on traite à l'ébullition, par la potasse, on filtre ensuite, et la liqueur limpide précipitée par l'acide chlorhydrique donne la silice.

M. Gorup-Besanez promet, pour plus tard, des recherches sur l'épiderme, l'épithelium, le sang, le lait et l'urine des herbivores.

363. — De la présence du sucre dans le foie ; par MM. Cl. Bernard et Barreswil (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 514).

Les auteurs ont communiqué la note suivante ;

« Nous avons l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie un échantillon d'alcool provenant de la fermentation du *sucre* dont nous avons reconnu la présence dans le *tissu du foie*. Nous aurions préféré donner un échantillon de sucre cristallisé en nature ; mais, jusqu'à présent, nous n'avons pu obtenir par les moyens connus qu'une mélasse chargée de sels dont le sucre n'a pu cristalliser.

« Des expériences multipliées nous permettent d'établir que le

sucre (appartenant à la deuxième espèce), qui existe en très-grande proportion dans le tissu du foie, ne se rencontre à l'état normal ou physiologique dans aucun autre organe, et que, conséquemment, le foie se distingue chimiquement sous ce rapport de tous les autres organes de l'économie.

« Nous nous sommes assurés que le foie contient toujours des proportions considérables de sucre, même chez les animaux privés complétement de matière sucrée ou féculente, et soumis pendant longtemps à une nourriture exclusive de viande. De là nous concluons que l'existence du sucre dans le foie est un fait physiologique complétement indépendant de la nature de l'alimentation.

« Les expériences auxquelles nous nous livrons actuellement, et dont nous espérons communiquer bientôt les résultats à l'Académie, ont pour but de déterminer par quels procédés et au moyen de quelles substances se produit le sucre dans l'économie animale.

364. — Sur la nutrition des poules; par M. Sacc (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXVI, p. 124).

Depuis deux mois, les poules en observation sont nourries avec de l'orge, et depuis plus d'un mois elles sont pesées à de courts intervalles; mais pour connaître cette fois l'action des éléments sur chaque individu séparément, on a enfermé dans trois cages différentes un coq et une poule nés au mois de juin de cette année, et une poule, leur mère, née au mois de mai 1845. Les poules n'ont eu ni gravier, ni craie, mais seulement du néocomien grossièrement concassé, et qui a derechef bientôt donné aux œufs de la vieille poule une coque jaune et très-chargée d'oxyde ferrique.

En consultant les tableaux synoptiques des observations faites sur les trois poules en question, on reconnaît que le coq est celui dont le poids s'est le plus rapidement augmenté, quoique son accroissement ne soit cependant pas encore en rapport avec la quantité énorme d'orge qu'il a mangée. Après lui viennent dans l'ordre de leur plus grande force assimilatrice, la vieille, puis la jeune poule. Relativement à la quantité de calcaire avalé, on voit que les deux jeunes individus en ont consommé beaucoup plus que la vieille poule, ce qui sans doute était nécessaire pour la formation de leurs os.

Il y a un rapport direct entre l'accroissement et la quantité de

nourriture prise; cette relation est telle, que dès que le poids de l'orge consommée arrive par jour au-dessous de 5 pour 100 du poids total de l'animal, son corps, bien loin de s'accroître, perd d'autant plus rapidement que la quantité d'orge mangée est plus minime, d'où il semble qu'on peut porter à 5 pour 100 du poids des poules, la ration d'entretien nécessaire à ces oiseaux quand ils ne reçoivent que de l'orge, et leur ration d'accroissement entre 6 et 8 pour 100 de leur poids.

Afin de les rendre comparables entre eux, M. Sacc a rapporté tous les nombres trouvés à 100, nombre représentant le poids initial de chaque individu au commencement de chaque observation.

Poule blanche née en mai 1845.

Du 24 au 28 novembre 1847, en 4 jours, cette poule pesait 669gr,9.

	gr.
Accroissement de poids	14,5
Orge mangée	173,5
Calcaire	0,8

Du 28 novembre au 3 décembre, en 5 jours, cette même poule pesait 684gr,4.

	gr.
Accroissement de poids	17,7
Orge mangée	215,0
Calcaire	5,0

Du 3 au 9 décembre, en 6 jours, elle pesait 702gr,1.

	gr.
Accroissement de poids	8,5
Orge mangée	249,6
Calcaire	35,4
Le 7, œuf pondu pesant	35,3202

Du 9 au 15 décembre, en 6 jours, elle pesait 710gr,6.

	gr.	
Diminution de poids	47,00	ensuite de la mue.
Orge mangée	190,23	
Calcaire	3,10	
Le 9, œuf pondu pesant	33,9543	

Du 15 au 21 décembre, en 6 jours, elle pesait 663gr,60.

	gr.
Diminution de poids.....	21,00
Orge mangée.....	150,40
Calcaire.....	2,50

Du 21 au 27 décembre, en 6 jours, elle pesait 642gr,6.

	gr.
Diminution de poids.....	3,8
Orge mangée.....	166,2
Calcaire.....	5,4

La mue est bientôt complète; à mesure qu'elle avance, la perte de poids diminue.

Tableau des observations faites sur la poule blanche.

	AUGMENTATION DE POIDS			
Poids initial.	réelle	due à l'œuf.	Orge.	Calcaire.
100	0,541	»	6,474	0,029
»	0,517	»	6,282	0,146
»	0,202 (1)	0,838	5,925	0,840
»	0,305	0,796	4,461	0,072
»	0,527	»	3,777	0,062
»	0,098	»	4,310	0,140

Poulette grise née en juin 1847.

Du 24 au 28 novembre 1847, en 5 jours, cette poule pesait 635gr,8.

	gr.
Augmentation de poids.....	3,9
Orge mangée.....	164,8
Calcaire.....	23,1

Du 28 novembre au 3 décembre, en 5 jours, la même poulette pesait 639gr,7.

	gr.
Augmentation de poids.....	9,7
Orge mangée.....	177,5
Calcaire.....	15,5

(1) Diminution de poids due au commencement de la mue, et qui s'est maintenue dans les observations subséquentes.

Du 3 au 9 décembre, en 6 jours, elle pesait 649gr,4.

	gr.
Augmentation de poids.....	4,4
Orge mangée.....	206,5
Calcaire.....	22,1

Du 9 au 15 décembre, en 6 jours, elle pesait 653gr,8.

	gr.
Augmentation de poids.....	1,5
Orge mangée.....	171,7
Calcaire.....	11,3

Du 15 au 21 décembre, en 6 jours, elle pesait 655gr,3.

	gr.
Augmentation de poids.....	5,1
Orge mangée.....	190,5
Calcaire.....	16,0

Du 21 au 27 décembre, en 6 jours (commencement de la mue), elle pesait 660gr,4.

	gr.
Diminution de poids.....	0,4
Orge mangée.....	177,5
Calcaire.....	18,1

Poids initial.	Augmentation.	Orge.	Calcaire.
100	0,153	6,480	0,908
»	0,303	5,549	0,484
»	0,112	5,299	0,567
»	0,038	4,377	0,288
»	0,129	4,845	0,407
»	0,010 (1)	4,479	0,456

Coq né en juin 1847.

Du 24 au 28 novembre 1847, en 4 jours, ce coq pesait 624gr,3.

	gr.
Augmentation de poids.....	8,4
Orge mangée.....	197,9
Calcaire.....	17,1

(1) Diminution par commencement de mue.

Du 28 novembre au 3 décembre, en 5 jours, le même coq pesait 632gr,7.

	gr.
Augmentation de poids	20,4
Orge mangée	237,1
Calcaire	31,0

Du 3 au 9 décembre, en 6 jours, il pesait 653gr,1.

	gr.
Augmentation de poids	13,3
Orge mangée	268,3
Calcaire	17,2

Du 9 au 15 décembre, en 6 jours, il pesait 666gr,4.

	gr.
Augmentation de poids	5,2
Orge mangée	223,1
Calcaire	22,1

Du 15 au 21 décembre, en 6 jours, il pesait 671gr,6.

	gr.
Diminution de poids	1,2 (1)
Orge mangée	233,8
Calcaire	20,7

Du 21 au 27 décembre, en 6 jours, il pesait 670gr,4.

	gr.
Augmentation de poids	8,25
Orge mangée	239,6
Calcaire	28,5

Expérience calculée, pour 100, *du coq vivant, et par jour.*

Poids initial.	Augmentation.	Orge.	Calcaire.
100	0,336	7,924	0,684
»	0,644	7,494	0,979
»	0,339	6,846	0,439
»	0,130	5,579	0,552
»	0,029 (diminution)	5,802	0,513
»	0,205 (augmentation)	5,956	0,708

(1) Diminution provoquée par cause non connue, puisque la pesée suivante indique une forte augmentation.

365. — Présence de la salicine et de l'acide carbolique dans le castoréum ; par M. Woehler (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVII, p. 360).

Depuis longtemps M. Woehler a appelé l'attention sur la présence probable de l'acide carbolique dans le castoréum (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 521). De récentes observations sur du castoréum pur confirment ce fait ; de plus, elles constatent, dans cette substance, la présence de la salicine et de l'acide salicylique. M. Woehler y a encore trouvé de l'acide benzoïque, d'accord, en ceci, avec les expériences antérieures.

Voici comment ce chimiste a opéré : le castoréum fut coupé en morceaux puis distillé avec de l'eau ; le produit de la distillation, qui était très-limpide, possédait l'odeur du castoréum, et produisit avec le chloride de fer, la réaction caractéristique de l'acide carbolique.

Le résidu de la distillation fut filtré bouillant ; le liquide limpide qui passa déposa, par le refroidissement, une substance jaunâtre dont on n'a pu déterminer la nature. Elle était très-soluble dans la potasse, mais elle ne renfermait pas d'acide urique ; la liqueur contenait encore de la salicine et un benzoate, et en effet, en y versant de l'acide chlorhydrique, il s'en sépara de petits cristaux d'acide benzoïque.

C'est dans les eaux mères qui ont servi à faire cristalliser une seconde fois cet acide benzoïque que M. Woehler observa, au moyen du chloride de fer, la coloration violette qui rappelle la présence de l'acide salicylique.

La dissolution acide renfermant la salicine, et dont on avait séparé l'acide benzoïque, ayant été neutralisée par le carbonate de baryte, on évapora la dissolution, et on l'épuisa par l'alcool ; par l'évaporation spontanée, la liqueur abandonna une masse légèrement cristalline qui fournissait, avec le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, une notable quantité d'acide salicyleux, caractère qui appartient, comme on sait, à la salicine.

M. Woehler s'est encore assuré que l'acide benzoïque, qu'il a retiré du castoréum, n'était ni acide hippurique ni acide cinnamique, et qu'il n'était pas un produit de décomposition de ce dernier.

366. — Recherches sur l'état d'alcalinité de quelques liquides du corps humain dans l'état de santé ou de maladie ; par M. Andral (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 116).

Après quelques considérations générales, M. Andral s'exprime

ainsi : « De tous les liquides de l'économie, le sérum du sang est celui qui m'a toujours paru présenter la réaction alcaline la plus forte. L'intensité de cette réaction ne m'a pas semblé varier sensiblement, quelles que fussent la nature et la durée de la maladie.

« On a dit que dans le cas où le sang devenait très-pauvre en fibrine, la proportion de ses principes alcalins augmentait; mais les faits cités à l'appui de cette opinion sont encore trop rares pour qu'on puisse leur attribuer une grande valeur. On a dit aussi que, dans le diabète sucré, l'alcalinité du sang était diminuée ; mais, à ma connaissance, aucune analyse n'a été citée à l'appui de cette grave assertion.

« Peut-il arriver quelquefois que le sang perde sa réaction alcaline? Je pose cette question parce qu'un auteur grave, Vogel, a rapporté dans son *Anatomie pathologique*, d'après Scheerer, l'observation d'une femme atteinte de métropéritonite, chez laquelle Scheerer affirme avoir trouvé parfaitement neutre, le sang qui venait d'être extrait de la veine, par une saignée. Vogel, qui rapporte ce fait sans le nier, et sans même le discuter, remarque cependant qu'il n'a jamais rien observé de semblable. Pour ma part, je dois dire que l'état d'alcalinité du sang est, à mes yeux, une loi générale à laquelle, jusqu'à présent, je n'ai pas trouvé d'exception. Quant aux cas dont Vogel a également parlé, et dans lesquels on aurait trouvé le sang acide, je ne saurais les admettre; il va d'ailleurs sans dire que ma négation ne s'applique qu'aux cas où le sang examiné était celui d'individus vivants. Vogel affirme, en effet, avoir quelquefois trouvé le sang acide après la mort; mais cette acidité était alors un résultat de la décomposition éprouvée par le sang, ce n'était plus un fait de maladie.

« Les liquides qui se forment aux dépens du sang existent rarement à l'état neutre ; le plus ordinairement, ou ils restent alcalins, comme le sang dont ils émanent, ou ils présentent une réaction acide plus ou moins forte. Voilà ce qui a lieu à l'état physiologique. Je vais essayer de déterminer quel changement peut leur imprimer, sous ce rapport, l'intervention de l'état morbide.

« Mais d'abord il y a un fait à établir, c'est qu'à la plupart des surfaces extérieures ou intérieures du corps arrivent, à la fois, plusieurs liquides qui ont le plus souvent des réactions différentes, de telle sorte que, si l'on n'était averti de cette circonstance, on pourrait se méprendre en attribuant à un changement de réaction d'un de ces liquides ce qui dépend uniquement de la prédominance accidentelle de l'autre.

« Ainsi, la peau sécrète deux matières de réaction différente : l'une acide, c'est la sueur; l'autre alcaline, c'est la matière sébacée.

« Quelles que soient les conditions de santé ou de maladie dans lesquelles j'ai examiné la sueur, je l'ai trouvée le plus ordinairement acide, quelquefois neutre, et jamais alcaline.

« J'ai dit plus haut dans quel cas j'avais constaté l'état neutre de la sueur : c'est lorsqu'elle est extrêmement abondante. Son acidité ne lui est enlevée par aucune maladie ; aucune, non plus, ne la rend alcaline. Dans les fièvres typhoïdes, quelle que soit leur gravité, l'acidité de la sueur persiste; il n'est pas vrai qu'elle disparaisse dans le diabète sucré, maladie dans laquelle, d'ailleurs, on a plus d'occasion qu'on ne le croit communément de s'assurer des propriétés de la sueur; car chez les diabétiques, la perspiration cutanée augmente souvent, et j'ai vu des diabétiques qui, arrivés à une période fort avancée de leur maladie, présentaient, soit dans le cours de la journée, soit la nuit, des sueurs fort abondantes, bien qu'ils ne fussent point atteints de tubercules pulmonaires.

« La peau cependant ne présente pas partout une réaction acide, et dans quelques-uns des points même où elle est couverte de sueur, elle peut offrir une réaction nettement alcaline. Ces points sont ceux où l'on trouve un grand nombre de follicules sébacés, comme au nez, chez quelques personnes, et plus généralement au creux de l'aisselle, aux sourcils, et dans plusieurs autres parties pourvues de système pileux. Ce n'est certainement pas la sueur qui, dans ces parties, acquiert des propriétés particulières; ce n'est point elle qui devient alcaline : c'est la matière grasse contenue dans les follicules, qui, dans les parties de la peau où elle abonde, produit cette réaction. Celle-ci n'est pas d'ailleurs constante. Très-prononcée chez certains individus, elle ne se rencontre pas chez d'autres; et d'ailleurs elle existe ou elle manque indépendamment de toute condition spéciale de santé ou de maladie.

« La sueur n'est donc pas simplement l'eau du sang qui s'échappe à travers la peau, chargée d'une plus ou moins grande quantité des principes du sérum. Car, si telle était la nature de la sueur, elle serait alcaline, comme l'est le sérum du sang et comme le sont la plupart des liquides qui se séparent du sang à la surface cutanée.

« Ainsi, le liquide fourni par une portion de peau qui a été irritée soit par une brûlure, soit par l'application d'un vésicatoire ordi-

naire ou d'ammoniaque, présente toujours une alcalinité très-prononcée.

« Le liquide contenu dans les vésicules de l'herpès ou de l'eczéma, ou dans les bulles du pemphigus, est également toujours alcalin. Dans tous ces cas, où un travail plus ou moins intense de congestion précède l'exhalation du liquide, on doit admettre que c'est le sérum du sang, qui, modifié seulement quant à la proportion respective de ses éléments, s'exprime des vaisseaux et se répand à la surface libre de la peau. Cependant il y a à la peau une éruption vésiculeuse qui se distingue de toutes les autres, en ce que l'apparition des vésicules n'est précédée d'aucun signe de congestion, et qu'elle est le premier et le seul élément pathologique appréciable. Cette éruption est celle connue sous le nom de *sudamina*. Eh bien, par une exception singulière, le liquide des sudamina diffère de celui de toutes les autres affections vésiculeuses de la peau, en ce qu'au lieu d'être alcalin, il est, au contraire, notablement acide. On n'y trouve, d'ailleurs, aucune trace d'albumine, tandis qu'on en rencontre dans tous les autres. Le liquide des sudamina est donc le produit d'un travail tout spécial et tout différent de celui qui cause les autres éruptions vésiculeuses. Ce liquide, par sa réaction acide et par son absence d'albumine, ressemble tout à fait à la sueur. Aussi voit-on souvent, dans l'état de maladie, des sudamina se produire chez des individus qui ont des sueurs fort abondantes; mais cette dernière circonstance n'est pas la cause unique de leur développement; car, dans beaucoup de fièvres typhoïdes, on voit de nombreux sudamina couvrir la peau du tronc, du cou et des membres sans qu'il y ait eu sensiblement de sueur.

« Sur les membranes muqueuses, encore plus qu'à la peau, on trouve presque toujours à la fois des liquides de plusieurs sortes, et ordinairement de réaction différente : de là, une certaine difficulté pour démêler, dans cette association de liquides, la réaction qui appartient à chacun d'eux; de là, des chances d'erreur qui n'ont pas toujours été évitées.

« Dans toutes les parties de leur étendue, les membranes muqueuses, à leur état sain, fournissent, comme la peau, un principe acide. Ce principe existe dans le liquide transparent et sans globules, qu'elles séparent du sang dans leur état physiologique. Mais si comme cela arrive sans cesse, ce liquide est remplacé par une autre matière opaque et pourvue de globules, la réaction acide dis-

paraît et une réaction alcaline très-prononcée la remplace. Aussi trouve-t-on constamment alcalin le mucus opaque, que sécrètent si facilement les membranes muqueuses dès qu'elles sont devenues le siége d'un travail phlegmasique aigu ou chronique. Peu de liquides sont aussi fortement alcalins, par exemple, que l'est le mucus puriforme fourni par les fosses nasales dans les cas de coryza. Dans les bronchites, la matière expectorée présente assez souvent réunies les deux sortes de réactions acide et alcaline : les portions de cette matière restées transparentes sont acides, celles qui sont devenues opaques sont alcalines, et l'on voit ces deux réactions rester parfaitement distinctes l'une à côté de l'autre.

« La membrane muqueuse de la bouche, y compris celle qui revêt les deux faces de la langue, présente une réaction qui n'est pas toujours la même. Examinée le matin, avant qu'aucun aliment ait été pris, elle offre, dans l'immense majorité des cas, une réaction acide ; mais, dans la journée, cette réaction change et devient alcaline. La première réaction appartient à la matière fournie par la membrane muqueuse buccale ; la seconde appartient à la salive. On a donc eu tort de dire que l'acidité de la bouche était due à un état morbide de l'estomac, et qu'en particulier, elle annonçait une inflammation de cet organe. L'acidité de la bouche n'est point un fait pathologique. On l'observe chez les personnes les mieux portantes, chez celles qui digèrent le plus normalement, et l'on peut la retrouver dans les maladies les plus diverses ; elle disparaît dès qu'on fait affluer dans la bouche une certaine quantité de salive ; on la retrouve d'autant plus prononcée, qu'on la recherche à une époque plus éloignée de celle où les aliments ont été pris ; et dès lors on comprend facilement comment elle sera plus forte et plus persistante dans les maladies où, depuis un certain temps, une diète rigoureuse a dû être observée.

« Ainsi donc le liquide qui se sépare de la membrane muqueuse buccale est acide dans l'état physiologique, et il reste tel dans toutes les conditions possibles de l'état pathologique. Dans les cas où la bouche se montre alcaline ou neutre, ce n'est pas que ce liquide ait changé de nature : c'est qu'il a cessé d'être sécrété, ou que sa réaction se trouve dissimulée par celle d'un autre liquide qui ne tire plus son origine de la membrane muqueuse.

« Lorsque, après la mort, on applique un morceau de papier de tournesol sur la membrane muqueuse de l'estomac, on voit le plus

ordinairement ce papier rougir d'une manière très-prononcée ; quelquefois il reste bleu ; mais jamais la membrane muqueuse gastrique ne m'a offert de réaction alcaline. Quant à sa réaction acide, je l'ai également rencontrée et dans les cas où l'estomac contenait des débris de matière alimentaire, et dans ceux où, depuis longtemps, aucune digestion ne pouvait avoir lieu. Comment mettre d'accord ces faits avec d'autres faits fournis par la physiologie expérimentale, et desquels il résulterait que l'estomac ne manifesterait de réaction acide que lorsqu'il serait stimulé par la présence d'aliments ou de divers corps étrangers, tandis que, lorsqu'il est vide, il aurait une réaction alcaline ? Ce n'est point là ce que j'ai trouvé chez l'homme ; les conditions morbides variées, au milieu desquelles succombaient les malades, ne m'ont pas paru non plus apporter de modification dans la nature de la réaction de l'estomac. Je l'ai trouvée également acide dans les affections les plus diverses, dans la fièvre typhoïde, dans les inflammations aiguës du poumon, dans la phthisie pulmonaire, dans l'albuminasie, dans le diabète sucré. Cette même réaction acide se retrouve d'ailleurs, d'une manière à peu près constante, dans les matières rejetées de l'estomac par l'acte du vomissement. Il y a, entre autres, peu de substances qui rougissent aussi fortement le papier de tournesol que le rougit la matière noire, constituée par du sang, que vomissent si souvent les malades atteints d'une affection cancéreuse de l'estomac.

« Il est encore assez fréquent de constater chez l'homme, après la mort, une réaction acide sur la membrane muqueuse du duodénum et sur celle de la partie supérieure de l'intestin grêle. Cependant, comme dans cette portion du tube digestif affluent, du pancréas et du foie, des liquides de nature alcaline, il n'est pas très-rare de rencontrer cette sorte de réaction dans le duodénum, et même au-dessous de lui. Quant au gros intestin, j'y ai toujours constaté une réaction alcaline très-prononcée.

« Je vais examiner maintenant la nature de la réaction des liquides formée par quelques glandes.

« Les larmes m'ont paru être constamment alcalines ; il en est de même de la salive. On a prétendu que, dans certains états de maladie, la salive pouvait perdre l'alcalinité qui constitue son état normal, et devenir acide. Je crois pouvoir conclure de mes recherches sur ce point, qu'il n'en est jamais ainsi, et qu'il n'est donné à

aucune maladie de transformer la salive en un liquide acide. J'ai dit plus haut que chez beaucoup de personnes, soit bien portantes, soit malades, la bouche présente une réaction acide des plus nettes. Cette sorte de réaction a été, à tort, attribuée à la salive. On peut facilement démontrer qu'elle ne lui appartient pas, en introduisant dans la bouche un corps sapide quelconque ; sous son influence, une certaine quantité de salive arrive rapidement dans la bouche, et, dès ce moment, on trouve dans la cavité buccale une réaction alcaline très-prononcée : ce n'est donc point, dans ce cas, la salive qui est acide, c'est le liquide qui est fourni par la membrane muqueuse de la bouche. On s'est donc évidemment trompé lorsqu'on a dit que, dans les inflammations d'estomac, la salive devenait acide. On a également commis une erreur lorsqu'on a avancé que, chez les diabétiques, la salive acquérait des propriétés acides. Souvent, sans doute, chez les diabétiques, on trouve dans toute la bouche une réaction acide; mais cela n'a rien de propre au diabète ; et, dans cette maladie pas plus que dans les autres, la réaction acide de la bouche ne dépend pas de la salive. Pour m'en assurer, j'ai fait mâcher à des diabétiques qui présentaient cette réaction, un peu de racine de pyrèthre. J'ai déterminé ainsi, en quelques instants, un flux abondant de salive, et j'ai bien constaté que ce liquide avait conservé son alcalinité ordinaire. Ainsi tombe un des principaux arguments qu'on avait fait valoir pour étayer la théorie d'après laquelle on regarde le développement de la glucosurie comme le produit de l'acidification soit du sang, soit d'autres humeurs de l'économie.

« Dans l'état de santé, l'urine qui n'a pas trop longtemps séjourné dans la vessie, et qui est examinée peu de temps après son émission, est toujours acide. Cette acidité, toutefois, peut devenir très-faible, ou même être remplacée par un état neutre, si une très-grande quantité de boissons aqueuses a été ingérée dans l'estomac, et si, en même temps, il ne s'est point établi une abondante diaphorèse. Sous l'influence de celle-ci, l'acidité de l'urine augmente d'une manière notable.

« Quelques circonstances accidentelles peuvent, chez un homme bien portant, rendre l'urine momentanément alcaline. Ainsi, elle peut devenir telle par l'ingestion dans l'estomac d'eau chargée de sels alcalins ; elle peut encore acquérir des propriétés alcalines par l'usage plus ou moins prolongé d'une alimentation exclusivement

herbacée. La privation des aliments, quelle que soit sa durée, n'ôte pas à l'urine de l'homme son acidité. Mais, chose remarquable, on voit, chez quelques convalescents, l'urine devenir passagèrement alcaline au moment où l'on commence à leur rendre de la nourriture.

« Dans les maladies, les modifications nombreuses que l'urine subit dans sa composition ne lui ôtent pas son acidité ; et, si elle la perd, c'est par des influences toutes spéciales que j'exposerai tout à l'heure. Quelque multipliées qu'aient été sur ce point mes observations, je suis encore à trouver un cas dans lequel, par l'influence de la maladie elle-même, l'urine se soit échappée des reins à l'état de liquide alcalin. Il est évident, pour moi, qu'il y a eu erreur dans l'observation de ceux qui ont dit que, dans la fièvre typhoïde, l'urine devenait alcaline. Déjà cette assertion avait été combattue par M. Rayer, et on lit, dans son *Traité des maladies des reins et des altérations de la sécrétion urinaire*, « qu'ayant recherché la nature « de la réaction de l'urine dans cinquante cas de fièvre typhoïde, il « n'en avait trouvé aucun où elle fût devenue alcaline. » Mes recherches personnelles m'ont conduit au même résultat. Quelle que fût la forme qu'ait revêtue la maladie, quelle que fût aussi sa gravité, et jusque dans sa période adynamique la plus avancée, j'ai toujours trouvé l'urine très-franchement acide. Dans les cas mêmes où le liquide avait séjourné longtemps dans la vessie, et où celui que j'examinais en avait été extrait par le cathétérisme, il conservait, le plus ordinairement, son acidité. L'opinion que, dans les fièvres graves, l'urine devient alcaline, me paraît bien plutôt avoir été émise sous l'influence de certaines idées théoriques, que par suite d'une attentive observation des faits.

« On lit, dans plusieurs auteurs, que les maladies de la moelle épinière ont le pouvoir de modifier la sécrétion des reins, de telle sorte qu'elles rendent l'urine alcaline. A cet égard, une confusion évidente a été faite : lorsque, chez un individu atteint d'une affection du prolongement rachidien, la vessie n'est point devenue malade, l'urine qu'elle contient y arrive acide et en sort telle ; mais si, au contraire, la membrane muqueuse de la vessie est devenue le siége d'une sécrétion purulente, alors l'urine s'altère dans ce réservoir, et y devient alcaline. Or, cette circonstance se présente assez souvent, en raison de la fréquence des affections de la vessie vers une époque plus ou moins avancée des maladies de la moelle épinière. Les affections de la vessie sont, en effet, le seul état mor-

bide que j'aie vu rendre l'urine alcaline, non pas celle qui sort des reins, mais celle qui a séjourné dans la vessie. L'altération que l'urine subit alors est un phénomène purement chimique ; mise en contact avec le pus ou autres produits morbides fournis par la vessie, elle se décompose et devient ammoniacale. Du reste, le pus lui-même, quelle que soit sa source, est un liquide constamment alcalin ; on ne le trouve acide que dans quelques cas, où il s'est altéré par suite de son exposition prolongée à l'air. La constauce du caractère alcalin du pus est d'ailleurs une conséquence de sa nature. Qu'est-ce, en effet, que le pus, si ce n'est le sérum même du sang, au sein duquel se sont spontanément développés des globules spéciaux. Le pus doit donc être toujours alcalin au moment de sa formation, comme le sont toujours aussi et le sang et les diverses sérosités morbides.

« Ainsi donc, les différents liquides de l'économie présentent, dans la nature de leur réaction soit acide, soit alcaline, une constance infiniment plus grande qu'on n'aurait pu le supposer. Au milieu des modifications variées que l'état de maladie imprime à la composition de ces liquides, la maladie n'a pas le pouvoir de changer leur mode de réaction, et toujours ils sortent semblables, sous ce rapport, de l'appareil qui les sépare du sang. L'immutabilité de la sécrétion des principes alcalins et acides des humeurs animales est donc une loi de l'état physiologique aussi bien que de l'état pathologique ; et il faut que la conservation de cette loi soit bien importante, puisqu'elle persiste sans exception, modifiée seulement, pour l'urine, d'une manière passagère, par quelques influences d'alimentation. »

367. — Recherches sur les quantités d'acide carbonique exhalé par le poumon à l'état de santé et de maladie ; par MM. Hervier et Saint-Lager (*Gazette médicale de Lyon*).

Jusqu'ici les appareils dont on a fait usage pour doser l'acide carbonique de la respiration sont fort compliqués ; on peut en prendre une idée par celui qui a servi à MM. Andral et Gavarret ou par celui de M. Scharling. Les auteurs dont nous indiquons le travail ont cherché à simplifier le problème, et pour cela ils en ont négligé quelques parties. Ils ont renoncé à faire séparément le compte de l'acide carbonique exhalé par la surface pulmonaire et par la surface cutanée, ou bien même à doser tout l'acide carbonique exhalé

par les poumons seuls. Ils se sont bornés à recueillir l'air expiré dans un flacon de dimension connue, et à y chercher la proportion d'acide carbonique.

Leur flacon a une capacité de 2 litres, il s'adapte à la bouche par une embouchure semblable à celle des appareils à éther ou à chloroforme, et les gaz de l'expiration y sont dirigés par un mécanisme de soupapes des plus simples ; en même temps le nez est fermé par un pince-nez. C'est ensuite à l'aide de l'eau de baryte qu'on précipite et qu'on dose l'acide carbonique.

Voici les tableaux d'expériences présentés par MM. Hervier et Saint-Lager avec les conclusions générales dont ils les font précéder.

Ces conclusions se rapportent à la quantité d'acide carbonique contenu sous le même volume, à la température de 30 degrés centigrades et à la pression de 0,760.

On a eu soin d'opérer toujours à la même heure, entre trois et quatre heures du soir et pendant cinq minutes dans tous les cas.

État de santé.

1° Il existe dans l'exhalation de l'acide carbonique des variations horaires coïncidant avec celles du baromètre, ayant, comme ces dernières, deux maximum, l'un vers neuf heures du matin, l'autre à onze heures du soir, et deux minimum, l'un vers trois heures du soir et l'autre à cinq heures du matin. Le maximum du matin est plus grand que celui du soir.

2° Les variations de température et de pression agissent en sens inverse l'une de l'autre, l'une pour diminuer, l'autre pour augmenter l'exhalation du gaz acide carbonique.

3° Pendant le travail de la digestion il y a moins de carbone brûlé.

4° La nourriture animale diminue la quantité d'acide carbonique ; l'usage exclusif des aliments féculents l'augmente.

5° Pendant une course rapide l'air expiré contient plus d'acide carbonique.

6° Il en est de même après les inspirations d'éther et de chloroforme.

7° L'usage des boissons alcooliques produit le même effet.

8° Pendant le sommeil il se produit moins d'acide carbonique que pendant la veille.

9° La température de l'air expiré à l'état normal ne varie pas sensiblement.

10° L'air expiré par les enfants contient plus d'acide carbonique que celui des adultes.

État pathologique.

1° Dans la méningite, la péritonite, la métroovarite, et en général, dans toutes les phlegmasies bien caractérisées, il y a hypercrinie carbonique.

2° Font exception à cette règle : la pneumonie, la pleurésie, la péricardite et toutes les phlegmasies qui peuvent avoir pour effet de gêner la respiration ou la circulation; dans ces cas, il y a hypocrinie carbonique.

3° Les sujets atteints de rhumatisme articulaire aigu exhalent plus d'acide carbonique.

4° Il se brûle plus de carbone pendant les accès de la fièvre intermittente ; l'augmentation est plus marquée dans le stade de chaleur que pendant le frisson. Vers la fin de la période de sueur, l'air diffère peu de ce qu'il est à l'état normal.

5° Dans toutes les maladies chroniques qui ne sont pas accompagnées de fièvre ou de marasme, telle que la chlorose, le diabète, le cancer, au début, les affections nerveuses, les inflammations chroniques, etc., on n'observe pas, en général, de variations dans les proportions d'acide carbonique expiré.

6° Dans la variole, la rougeole, la roséole, la scarlatine, l'érésipèle, l'érythème, il y a moins de carbone brûlé.

7° Pendant le travail de la suppuration, le poumon exhale moins d'acide carbonique.

8° Dans le scorbut, le purpura, l'anémie, l'anasarque, il y a hypocrinie carbonique.

9° Il en est de même dans les dernières périodes des cachexies cancéreuses, scrofuleuses et syphilitiques.

10° Les individus atteints de fièvre typhoïde, de dyssenterie ou de diarrhée chronique, exhalent moins d'acide carbonique ;

11° Il se brûle moins de carbone par la respiration, dans la phthisie pulmonaire;

12° La température de l'air, expiré à l'état pathologique, est en raison directe du nombre des inspirations.

Les auteurs appellent *hypercrinie carbonique* les états morbides dans lesquels la proportion d'acide carbonique augmente; ils désignent par *synéthocrinie* les maladies où la proportion reste normale; enfin l'expression *hypocrinie carbonique* s'applique à la catégorie des maladies où l'acide carbonique diminue.

RECHERCHES

SUR LES QUANTITÉS D'ACIDE CARBONIQUE EXHALÉ PAR LE POUMON

A L'ÉTAT DE SANTÉ ET DE MALADIE.

ESSAIS CARBONOMÉTRIQUES SUR LES HOMMES.

	MALADIE.	Phase de la maladie.	Age.	Tempérament.	Régime.	Pulsations par minute.	Inspirations par minute.	THORACIMÉTRIE. Hauteur.	THORACIMÉTRIE. Circonférence.	CARBONOMÉTRIE. Acide carbonique pour un litre.	CARBONOMÉTRIE. Carbone pour un litre.
										c. c.	gr.
HYPERCRINIE CARBONIQUE.	Méningite	5 jour.	17	sang.	diète.	90	31	0,17	0,73	39	0,0202
	Méningite cérébrale	10 »	28	»	»	98	30	0,18	0,90	38	0,0197
	Méningite cérébro-spinale	12 »	14	»	»	150	30	0,14	0,68	40	0,0208
	Rhumatisme articulaire	17 »	24	lymph. sang.	»	120	30	0,19	0,90	38	0,0197
	Id.	6 »	38	sang.	»	90	35	0,19	0,91	37	0,0192
	Id.	8 »	34	»	»	100	24	0,22	0,92	39	0,0202
	Rhumatisme	1 mois.	44	»	1/2 port	95	30	0,20	0,94	35	0,0182
	Id.	4 »	23	»	3 port.	98	22	0,23	0,100	32	0,0166
	Fièvre intermittente, stade de frisson	»	18	»	2 »	95	22	0,17	0,72	40	0,0208
	Id. stade de frisson	»	28	»	»	100	31	0,17	0,73	39	0,0202
	Id. stade de chaleur	»	23	lymph.	1 »	140	20	0,18	0,88	41	0,0213
	Id. stade de chaleur	»	30	»	»	119	35	0,20	0,92	43	0,0223

SYNÉTHOCRINIE CARBONIQUE	Pustule maligne	3 jour.	43	»	diète.	60	15	0,19	0,82	28	0,0145
	Tumeur fongueuse du genou	2 mois.	15	lymph.	2 port.	95	14	0,15	0,65	29	0,0152
	Mélanose de l'œil	10 »	32	lymph. sang.	3 »	75	22	0,18	0,81	28	0,0145
	Tétanos traumatique	5 jour.	25	»	diète.	70	24	0,19	0.83	30	0,0156
	Diabète	11 mois.	26	lymph.	3 port.	75	30	0,18	0,79	29	0,0152
	Gastrite chronique	6 »	24	»	1 »	68	25	0,19	0,82	29	0.0152
	Cancer de la verge	2 »	68	»	2 »	70	28	0,21	0,86	30	0,0156
	Chlorose	3 »	22	»	1 »	69	23	0,17	0,80	29	0,0152
HYPOCRINIE CARBONIQUE.	Abcès flegmoneux de la cuisse	8 jour.	27	lymph.	diète.	95	27	0,22	0,91	15	0,0078
	Erésipèle facial	2 »	18	lymph. sang.	»	140	18	0,20	0,86	26	0,0135
	Variole	8 »	28	sang.	»	95	18	0,18	0,83	22	0,0114
	Id.	10 »	29	»	»	110	35	0,17	0,80	21	0,0109
	Varioloïde	10 »	29	»	»	100	14	0,16	0,78	23	0,0119
	Variole	12 »	41	»	»	95	16	0,19	0,85	22	0,0114
	Scorbut purpura	1 mois.	40	lymph.	1 port.	80	20	0,19	0,90	19	0,0098
	Rougeole	5 jour.	25	sang.	diète.	85	28	0,20	0,91	19	0,0098
	Pneumonie	10 »	45	lymph. sang.	»	110	30	0,21	0,91	20	0,0104
	Scrofule. Rachitisme	3 ans.	14	lymph.	2 port.	100	36	0,11	0,59	14	0,0072
	Hypertrophie du cœur, ascite	1 »	49	sang.	1 »	85	29	0,19	0,80	26	0,0135
	Catarrhe pulmonaire	6 mois.	44	»	2 »	90	25	0,18	0,87	27	0,0140
	Pneumonie	12 jour.	33	lymph. sang.	diète.	115	25	0,19	0,91	26	0,0135
	Phthisie pulmonaire	4 mois.	31	sang.	3 port.	70	25	0,18	0,84	26	0,0135
	Id.	2 »	41	lymph.	1 »	90	15	0,21	0,83	25	0,0130
	Id.	11 »	31	sang.	»	100	30	0,21	0,87	27	0,0140
	Id.	2 ans.	26	»	»	80	30	0,18	0,86	22	0,0114
	Id.	9 mois.	22	lymph.	»	90	25	0,18	0,83	20	0,0104
	Id.	10 »	26	»	»	85	30	0,20	0,84	19	0,0098
	Id.	18 »	13	»	»	90	30	0,15	0,66	20	0,0104
	Id.	2 »	25	»	»	94	16	0,20	0,80	18	0,0093
	Anémie	3 »	26	»	»	100	28	0,20	0,81	23	0,0119
	Cancer du foie	3 »	59	»	»	60	21	0,22	0,83	14	0,0072
	Cancer du pylore	6 ans.	32	lymph. sang.	2 »	80	25	0,20	0,95	24	0,0124
	Fièvre typhoïde	15 jour.	30	sang.	diète.	130	35	0,21	0,92	21	0,0109
	Id.	8 »	31	»	»	79	28	0,22	0,96	23	0,0119
	Id.	1 mois.	19	lymph. sang.	»	90	25	0,18	0,89	22	0,0114
	Anasarque	10 »	32	lymph.	2 port.	55	20	0,16	0,79	24	0,0124
	Erythema papulatum	2 jour.	21	sang.	diète.	80	25	0,22	0,83	24	0,0124

RECHERCHES

SUR LES QUANTITÉS D'ACIDE CARBONIQUE EXHALÉ PAR LE POUMON

A L'ÉTAT DE SANTÉ ET DE MALADIE.

ESSAIS CARBONOMÉTRIQUES SUR LES FEMMES.

	MALADIE.	Phase de la maladie.	Menstruation.	Age.	Tempérament.	Régime.	Pulsations par minute.	Inspirations par minute.	THORACIMÉTRIE. Hauteur.	THORACIMÉTRIE. Circonférence.	CARBONOMÉTRIE. Acide carbonique. pour un litre	CARBONOMÉTRIE. Carbone pour un litre.
										c. c.	c. c.	gr.
HYPERCRINIE carbonique.	Méningite	10 jour.	régulière.	23	sang.	diète.	120	25	0,20	0,90	33	0,0171
	Rhumatisme articulaire	18 »	»	26	lymph.	»	121	40	0,15	0,72	34	0,0176
	Rhumatisme articulaire	17 »	aménorrhée de 6 m.	22	lymph. sang.	2 port.	106	30	0,17	0,73	32	0,0166
	Fièvre interm. Stade de chaleur.	1 mois.	»	28	»	»	100	29	0,18	0,70	34	0,0176
SYNÉTHOCRINIE carbonique.	Diabète	1 an.	aménorrh. de 10 m.	22	lymph.	3 port.	65	16	0,20	0,88	27	0,0140
	Polyurie	2 ans.	aménorrhée.	55	lymph. sang.	»	100	28	0,18	0,98	21	0,0109
	Squirrhe du col utérin	4 mois.	métrorrhagie.	40	lymph.	»	70	30	0,17	0,68	31	0,0161
	Ictère spasmodique	1 an.	aménorrh. de 10 m.	42	»	1 port.	50	20	0,19	0,78	24	0,0124
	Chlorose	2 mois.	aménorrh. de 4 m.	15	»	»	30	22	0,14	0,69	30	0,0156
	Chlorose	4 »	»	20	»	2 port.	100	24	0,20	0,85	31	0,0161

HYPOCRINIE CARBONIQUE.	Péricardite	20 »	dysménorrhée.	22	lymph.	»	90	26	0,18	0,71	24	0,0124
	Endocardite	2 mois.	aménorrhée de 3 m.	25	lymph.	diète.	100	25	0,13	0,70	19	0,0098
	Variole	6 jour.		14	sang	»	110	17	0,16	0,75	20	0,0100
	Varioloïde	3 »	aménorrh. de 4 m.	17	»	»	99	24	0,16	0,68	27	0,0140
	Variole	6 »	non réglée.	20	»	»	100	30	0,17	0,67	17	0,0088
	Variole	12 »	»	25	»	»	104	29	0,18	0,70	19	0,0098
	Rougeole	2 »	régulière.	23	lymph. sang.	»	100	29	0,16	0,68	24	0,0124
	Scarlatine	2 »	aménorrh. de 2 m.	18	«	»	130	21	0,17	0,75	26	0,0135
	Érésipèle de la face	3 »	aménorrh. de 6 m.	25	lymph.	»	100	30	0,18	0,80	10	0,0054
	Érésipèle du tronc	6 »	régulière.	36	sang.	»	110	17	0,16	0,68	27	0,0140
	Erythema nodosum	4 »	»	25	»	»	100	19	0,17	0,74	20	0,0104
	Anémie	1 mois.	dysménorrhée.	29	lymph. sang.	1 port.	100	25	0,18	0,73	25	0,0130
	Anasarque	1 »	»	25	lymph.	»	90	20	0,18	0,74	19	0,0098
	Cirrhose	3 ans.	aménorrh. de 3 ans.	25	»	»	70	24	0,19	0,80	27	0,0140
	Cancer de l'ovaire	période de cachexie.	aménorrh. de 6 ans.	40	»	»	72	26	0,20	0,80	15	0,0078
	Fièvre typhoïde	15 jour.	régulière.	15	lymph. sang.	diète.	85	35	0,18	0,71	13	0,0068
	Fièvre typhoïde	25 »	»	20	lymph.	»	79	30	0,18	0,72	20	0,0104
	Fièvre typhoïde	1 mois.	»	25	»	»	80	28	0,17	0,69	18	0,0093
	Dyssenterie	4 jour.	ménopause.	72	»	»	110	25	0,17	0,71	25	0,0130
	Fièvre typhoïde	1 mois.	aménorrh. de 2 m.	29	lymph. sang.	»	95	23	0,17	0,69	17	0,0088
	Gastro-entérite	10 jour.	régulière.	19	»	»	80	18	0,18	0,71	16	0,0083
	Phthisie	6 mois.	aménorrh. de 6 m.	25	lymph.	1 port.	85	20	0,19	0,72	22	0,0114
	Phthisie	1 an.	»	24	»	»	70	25	0,20	0,68	19	0,0098
	Phthisie	2 ans.	»	28	»	»	35	24	0,17	0,65	23	0,0119
	Phthisie	8 mois.	non réglée.	18	»	»	88	18	0,21	0,70	18	0,0093
	Phthisie	10 »	»	17	»	»	69	20	0,18	0,68	21	0,0109

368. — Sur le rôle de l'azote dans le phénomène de la respiration ; par M. Marchand (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLIV, p. 1).

Cette question a été traitée à fond dans l'*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 483, à l'occasion des recherches de MM. Regnault, Reiset et Millon. Ainsi que ces derniers, M. Marchand s'est assuré, par des expériences précises, qu'il se dégageait de l'azote dans la respiration. L'appareil qui lui a servi est à peu près le même que celui qu'il avait employé dans ses recherches sur la respiration des grenouilles ; nous n'en donnons pas les détails, puisqu'il serait impossible de le comprendre sans figure.

Les animaux sur lesquels M. Marchand a expérimenté sont le cochon d'Inde et le pigeon.

Quinze expériences faites, tant avec un seul qu'avec deux cochons d'Inde, ont donné, en moyenne, le résultat suivant :

Sur 100 parties de carbone qu'ils exhalent à l'état d'acide carbonique, ces animaux inspirent 290 parties d'oxygène. Par conséquent, sur 100 volumes d'acide carbonique exhalés, il y a 109 volumes d'oxygène inspiré ; par contre, ils exhalent 0,94 volume d'azote, ce qui fait 0,86 volume d'azote pour 100 volumes d'oxygène.

Sur 100 volumes d'oxygène inspiré le pigeon a exhalé 0,74 volume d'azote.

M. Marchand assure, en outre, qu'à côté de cette exhalation d'azote à l'état libre, ce corps s'échappe encore à l'état de combinaison ammoniacale.

369. — Rapport sur les procédés de conservation des corps employés par M. Gannal ; par M. Chevreul (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 347).

Le rapport de M. Chevreul fournit des données très-précises et assurément très-certaines sur la méthode de conservation employée par M. Gannal : comme ce sujet a donné lieu à des controverses très-animées (1), nous reproduisons en entier le rapport de M. Chevreul.

« M. Gannal obtint, le 21 août 1837, un des prix de la fondation

(1) Voyez *Annales de la chirurgie*, Paris, 1843, t. IX, p. 382, 502. — Rapport à l'Académie nationale de médecine sur divers modes d'embaumement, présentés par MM. Dupré, Gannal et Sucquet (*Bulletin de l'Académie nationale de médecine*, Paris, 1847, t. XII, p. 463).

Monthyon pour ses travaux relatifs à la conservation des cadavres destinés aux travaux anatomiques ; mais il n'avait pas parlé de l'application qu'il en faisait à l'embaumement des corps, comme procédé industriel, parce qu'il pensait, avec une parfaite raison, qu'à ce point de vue son travail n'était pas dans les attributions de l'Académie.

« Mais des circonstances tout à fait étrangères à M. Gannal l'ont fait sortir de la réserve qu'il s'était imposée.

« Des procédés d'embaumement ont été présentés à l'Académie, dans lesquels on a substitué à la solution des sels alumineux qu'il emploie, des solutions différentes. Ces procédés ont, ensemble, cette analogie, qu'ils consistent en une simple injection, sans mutilation des cadavres, par conséquent. D'un autre côté, on a dit : le procédé de M. Gannal n'est efficace que par la présence de l'acide arsénieux ou arsénique dans le liquide qu'il injecte. Or, M. Gannal, par une susceptibilité que les honnêtes gens comprendront, ayant craint, comme il le dit dans une lettre adressée à l'Académie le 10 mai 1847, de passer aux yeux du public pour un malhonnête homme qui aurait avancé des faits faux, et qui aurait trompé la commission de l'Académie appelée à prononcer sur son procédé de conservation des cadavres, parce qu'il aurait employé tacitement un composé arsenical concurremment avec des sels alumineux qu'il a toujours considérés comme suffisamment efficaces, a voulu un jugement de l'Académie pour constater la vérité. En conséquence, c'est à l'examen d'une commission, dont je suis l'organe, que la lettre de M. Gannal a été envoyée, et c'est à l'unanimité que nous venons, MM. Flourens, Dumas et moi, exposer les conclusions auxquelles nous avons été conduits.

« Nous avons soumis à l'expérience 80 grammes environ de matière prise sur un avant-bras embaumé depuis 1834 par le procédé de M. Gannal. Il portait le sceau de l'Institut et l'origine en était tout à fait authentique.

« Les 80 grammes ont été réduits en une matière noire par l'acide sulfurique avec les précautions convenables ; le charbon, traité par l'acide azotique, à chaud, a été ensuite lavé à l'eau bouillante.

« Le liquide a été versé dans l'appareil que l'Académie a prescrit pour reconnaître la présence de l'arsenic par le procédé de Marsh. On a obtenu à l'aide de ce moyen une trace de sulfure d'arsenic jaune.

« Nous avons conclu que si, comme on l'avait avancé, le liquide conservateur de M. Gannal eût dû son efficacité à un composé arse-

nical, sans aucun doute, l'expérience que nous venons de rapporter en aurait donné bien davantage.

« Dès lors, il faut attribuer l'origine de l'arsenic aux réactifs employés pour la préparation du liquide conservateur, c'est-à-dire à une cause à laquelle M. Gannal est tout à fait étranger. Nous ajouterons qu'évidemment cette trace de matière arsenicale n'a pu avoir aucune influence sur la conservation de la matière animale.

« La pièce dont nous avons parlé avait été préparée à une époque où l'attention du public n'avait point encore été appelée sur la présence de l'arsenic dans différents réactifs du commerce, tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, etc.

« Aujourd'hui M. Gannal prélève des échantillons du liquide conservateur employé dans chacun des embaumements qu'il fait. Ces échantillons, après avoir été essayés par deux experts chimistes, sont renfermés dans des flacons scellés et portant la signature d'un commissaire de police.

« Nous avons essayé : 1° du sulfate d'alumine; 2° un liquide conservateur sortant de la fabrique; 3° quatre échantillons étiquetés de liquide contenus dans des flacons scellés et avec signatures authentiques; ils avaient servi à l'embaumement des cadavres de quatre personnes dont les noms étaient portés sur les étiquettes.

« Ces liquides avaient été remis à M. Gannal, conformément à un engagement passé avec un fabricant de produits chimiques, comme exempts d'arsenic.

« En les soumettant au procédé décrit plus haut, deux de ces échantillons sur cinq ont donné des traces excessivement légères d'arsenic.

« Quoiqu'il ne puisse y avoir d'inconvénient bien grave dans ce fait, cependant, comme il est possible d'avoir un liquide exempt d'arsenic, nous engageons M. Gannal à être sévère sur l'exécution du contrat qu'il a passé avec le fabricant de son liquide conservateur.

Conclusion.

« 1° M. Gannal, pour conserver le cadavre auquel appartenait l'avant-bras que nous avons examiné, n'a certainement jamais associé un composé arsenical au liquide alumineux qu'il a employé.

« 2° Les quantités d'arsenic que nous avons reconnues dans divers échantillons de liquide conservateur préparés récemment, étaient beaucoup trop faibles pour qu'on ait quelque raison de croire à une efficacité de leur part dans la conservation des cadavres; et sur les

cinq échantillons examinés, trois n'en ont donné aucune trace sensible. »

370. — Nouveau liquide pour la conservation des pièces anatomiques (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. IV, p. 302).

Ce liquide consiste en une solution saturée d'alun, dans laquelle on fait dissoudre 20 grammes de nitrate de potasse par litre de la solution; on plonge la préparation dans le liquide conservateur; elle se décolore de suite, mais elle ne tarde pas à reprendre sa couleur. On enlève alors la pièce anatomique et on la place définitivement dans une solution saturée d'alun. Les caillots sanguins du cerveau, les épanchements apoplectiques du poumon, etc., conserveraient le même aspect qu'au moment de l'autopsie.

371. — Recherches des principaux poisons métalliques; par M. Abreu (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XIV, p. 241).

M. Abreu s'est proposé de ramener les opérations médico-chimiques, en ce qui concerne les poisons métalliques, à un simple problème qu'il formule ainsi : *Un ou plusieurs métaux étant donnés au sein d'une matière organique, déterminer leur nature.*

L'auteur s'exprime ensuite de la manière suivante :

« Frappé de la netteté des résultats qu'on obtient dans la recherche de l'antimoine par le procédé de M. Millon, qui consiste, on le sait, à détruire la matière organique par l'action combinée de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse, nous avons conçu l'idée d'y puiser les bases d'une méthode générale, et nous sommes arrivé à modifier ce procédé de manière à pouvoir, non-seulement l'étendre à la recherche de tous les principaux poisons métalliques, mais à nous débarrasser plus complétement encore de la matière organique.

« La méthode qui nous occupe comprend les composés des métaux suivants :

Arsenic,	Mercure,	Étain,
	Cuivre,	Zinc,
Antimoine,	Plomb,	Argent.

« On doit opérer de la manière suivante :

Analyse des matières solides trouvées dans l'estomac, matières des vomissements et des selles, tissus du canal gastro-intestinal, du foie et des autres organes, ou enfin de toute autre matière solide suspecte : sang, urine, et d'autres liquides organiques préalablement concentrés à une douce chaleur.

« L'expert doit commencer par examiner attentivement à l'œil nu, ou plutôt à la loupe, les substances rendues par les vomissements et les selles, les matières trouvées dans le canal digestif et à la surface muqueuse de ce même canal. Il pourra ainsi, dans quelque circonstance, s'enrichir d'indications précieuses qui le mettront dans la voie de la recherche ; il peut même arriver, comme on a pu le voir dans quelques expertises, qu'on trouve dans le canal digestif, et particulièrement dans les plis de la muqueuse, des parcelles de la matière toxique en substance.

« Dans ce dernier cas, il faudrait enlever soigneusement, au moyen d'une petite pince, les particules de poison, et tâcher de le connaître par les moyens ordinaires ; mais en supposant qu'aucune indication importante ne soit résultée de cet examen physique, voilà comment il faut procéder à la recherche des poisons compris dans notre tableau.

« Avec des ciseaux bien propres, on divisera en très-petits morceaux la matière suspecte qu'il s'agit d'analyser, on en prendra un poids connu, qui ne devra jamais aller au delà de 200 grammes, et on l'introduira dans un ballon de 2 litres, avec la moitié de son poids d'acide chlorhydrique pur et fumant Au col de ce ballon est adapté un bouchon perforé de deux trous, dont l'un est destiné à recevoir un tube de 55 à 60 centimètres de longueur et de 1 centimètre de diamètre intérieur, plongeant de quelques millimètres dans l'acide chlorhydrique. De l'autre ouverture part un tube recourbé à angle droit, dont la seconde branche verticale plonge à travers un bouchon dans l'eau distillée contenue dans une éprouvette. Le bouchon de celle-ci présente un second trou, destiné à recevoir un tube droit qui ne plongera pas dans l'eau.

« Les choses étant ainsi disposées, on place le ballon sur un bain de sable, et l'éprouvette dans l'eau froide, qu'on changera de temps à autre ; on maintient le sable à une température voisine du point d'ébullition du liquide, sans l'atteindre, en agitant le ballon de temps en temps et pendant 4 heures au moins.

« Les fragments de matière organique se délayent peu à peu dans

l'acide chlorhydrique, et finissent par constituer avec lui un liquide dense, homogène et plus ou moins foncé.

« On retire alors le bain de sable, et l'on met le ballon sur un feu nu, pour faire bouillir le liquide pendant deux ou trois minutes. Cela fait, on commence à introduire, peu à peu, des cristaux de chlorate potassique par le gros tube, en ayant soin d'agiter le ballon continuellement, et jusqu'à ce qu'on en ait mis 16 ou 18 grammes pour chaque centaine de grammes de matière suspecte employée.

« Il y a une réaction des plus vives et un dégagement abondant de gaz chlorés; le liquide s'éclaircit de plus en plus, et devient enfin complétement limpide, et d'un jaune dont l'intensité, très-variable dans ses nuances, paraît dépendre surtout du grand excès de chlore qui reste en dissolution. Aussi, non-seulement le liquide du ballon, mais l'eau de l'éprouvette, offrent-ils au plus haut degré l'odeur caractéristique du chlore. Le liquide du ballon est alors surnagé de petits fragments de charbon et d'une matière résinoïde qui, étant peu abondante dans les recherches sur le sang, abonde surtout quand on a affaire aux tissus du foie et d'autres organes parenchymateux.

« On laisse refroidir l'appareil, on filtre la liqueur du ballon sur du papier Berzelius, et on le mélange à l'eau de l'éprouvette et à celle dont on se sera servi pour laver, à plusieurs reprises, les résidus qui restent sur le filtre.

« On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré bien lavé à travers tout le liquide et pendant longtemps, et on l'abandonne ensuite jusqu'au lendemain dans un flacon bouché. Dans tous les cas, il se formera un précipité plus ou moins abondant, dans lequel on devra rechercher tous les métaux que nous comprenons dans notre tableau, excepté l'argent et le zinc. Ce précipité pourra néanmoins ne pas contenir que du soufre et un peu de matière organique dont nous devons nous débarrasser de la manière suivante :

« On jette le précipité sur un filtre sans plis, on le lave à l'eau distillée, et on le met dans un petit ballon avec son poids d'acide chlorhydrique pur et fumant qu'on fait bouillir et auquel on ajoute quelques paillettes de chlorate potassique. Quand la réaction est terminée, on ajoute un peu d'eau distillée, et on chauffe avec beaucoup de précaution pour chasser tout le chlore libre qu'il pourrait y avoir. On filtre de nouveau sur du papier Berzelius, et on a ainsi un liquide très-limpide à peine coloré en jaune. C'est dans ce liquide qu'on doit

retrouver l'arsenic, l'antimoine, le mercure, le cuivre, le plomb et l'étain, si la matière suspecte en contenait. Quant au zinc, comme il n'est pas précipitable par l'acide sulfhydrique au sein d'une liqueur acide, il faudra le chercher dans le liquide obtenu par filtration après l'action du sulfide hydrique. L'argent ne pouvant se trouver qu'à l'état insoluble, il faudra le chercher dans les résidus de la première filtration. »

Après avoir ainsi décrit son procédé, l'auteur passe à l'examen des moyens les plus sensibles pour déceler la présence des divers métaux compris dans le tableau, en tâchant d'écarter toutes les causes d'erreur qui peuvent se présenter dans une expertise. Dans le liquide obtenu en dernier lieu, il cherche simultanément l'arsenic et l'antimoine au moyen de l'appareil de Marsh, tel que l'a modifié l'Académie des Sciences; il passe ensuite à la recherche du mercure, du cuivre, du plomb et de l'étain dans le liquide de l'appareil, après avoir dissous dans l'eau régale tout ce qui est déposé au fond du flacon. Quant au zinc et à l'argent, il faudra chercher l'un dans le premier liquide obtenu par filtration après l'action de l'hydrogène sulfuré, et le second dans les résidus de la première filtration.

372. — Recherches des métaux à la suite d'un empoisonnement; par M. Gaultier de Claubry (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 518. — *Annales d'hygiène publique et de médecine légale*, t. XLI, p. 171).

On introduit les produits à examiner dans l'acide chlorhydrique fumant; à froid, ou par une légère élévation de température, ils se désorganisent complétement : on ajoute alors, par petites portions à la fois, de l'acide nitrique concentré. Il se détermine, en chauffant un peu, une action altérante qui les fait bientôt disparaître, à l'exception des matières grasses, et l'on obtient une liqueur à peine colorée et transparente, sur laquelle on peut opérer ensuite avec la plus grande facilité.

Dans le cas où le toxique est de l'arsenic, si l'on craignait de perdre une portion de celui-ci, on opérerait dans une cornue munie d'un ballon tubulé, on saturerait la liqueur distillée avec de la potasse, et l'on pourrait y rechercher l'arsenic par les moyens ordinaires.

Arrivé à ce point, si l'on voulait rechercher les métaux dans la dissolution par l'action de l'acide sulfhydrique, il faudrait la faire

bouillir avec un excès d'acide chlorhydrique pour en chasser l'acide nitrique.

Si l'on s'arrêtait à la méthode de Marsh, on la décomposerait par l'acide sulfurique.

Mais un procédé préférable consiste, après avoir fait bouillir la liqueur pour en chasser l'excès d'acide et l'avoir étendue d'eau, à y plonger deux lames de platine formant l'anode et la catode d'une pile à courant constant ou à remplacer le platine de l'anode par une lame de zinc qui active singulièrement la réaction.

Après un temps plus ou moins long, tous les métaux de la dissolution sont précipités sur la lame de platine formant la catode, on lave celle-ci avec la bouteille à laver, et on la traite ensuite par une petite quantité d'acide nitrique; on dissout tous les métaux, et l'on peut opérer sur un très-petit volume de liquide, pour en déterminer la nature.

Quoique peu soluble par lui-même, le chlorure de plomb se dissout assez facilement dans l'eau régale, pour qu'il n'en reste aucune trace dans la matière grasse.

373. — Etudes sur les procédés de carbonisation usités en médecine légale; par M. Filhol (*Journal de Pharmacie et de Chimie,* 3e série, t. XIV, p. 404).

L'auteur qui a comparé les diverses méthodes usitées, donne la préférence à la carbonisation par l'acide nitrique, telle que M. Orfila la pratiquait; mais pour en faire disparaître les inconvénients, il ajoute un peu d'acide sulfurique (12 à 15 gouttes par 100 grammes d'acide nitrique). On évite ainsi la carbonisation violente qui termine habituellement l'action de l'acide nitrique et entraîne une partie des matières.

374. — Dissolution des matières organiques appliquée aux recherches médico-légales; par M. J. L. Lassaigne (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. IV, p. 667).

L'auteur conseille de découper les matières solides, de les introduire dans un ballon de verre, et de les dissoudre à chaud, dans leur poids d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que la dissolution commence à se carboniser. Il verse ensuite, dans la liqueur refroidie, un poids d'acide nitrique concentré égal à celui de l'acide sulfurique, puis il fait bouillir jusqu'à volatilisation et décomposition complète de l'acide nitrique. On étend enfin la dissolution de

cinq à six fois son volume d'eau distillée, on la filtre, puis on l'introduit dans l'appareil de Marsh.

Bien qu'on n'obtienne pas un liquide incolore, celui-ci ne mousse pas lorsqu'il est introduit dans l'appareil à hydrogène, et 5 grammes de foie extrait d'un homme empoisonné par l'acide arsénieux ont permis à MM. Lassaigne et Chevallier de reconnaître incontestablement l'arsenic.

ADDITION.

123 *bis.* — **Sur l'emploi du sel ammoniac dans la chimie analytique;** par M. H. Rose (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIV. p. 562).

Nous avons déjà parlé du parti que l'analyse chimique pourra retirer de l'action décomposante qu'exerce le chlorhydrate d'ammoniaque quand on le calcine avec certains sels à acides métalliques susceptibles de fournir des chlorures volatils; M. H. Rose étend aujourd'hui cette propriété à d'autres sels, notamment à ceux dont les métaux ne forment pas de chlorures volatils.

En calcinant un titanate alcalin avec du sel ammoniac, on a observé une augmentation de poids provenant de ce que l'oxygène de la base alcaline a été remplacé par le chlore; quand après plusieurs opérations le poids est demeuré constant, on procède au dosage et à la pesée.

On sait que les titanates alcalins obtenus à une température élevée se transforment, au contact de l'eau, en titanate acide insoluble; ces titanates, entièrement insolubles dans l'eau, sont solubles dans l'acide chlorhydrique qui leur enlève une certaine quantité de base.

Le titanate acide de potasse a été analysé au moyen de cette méthode par M. Weber, qui lui attribue la formule $6TiO^2 + KO,3HO$, et constitue une poudre ténue, cristalline.

Le *titanate acide de soude* $9TiO^2 + 2NaO + 5HO$, se présente en poudre moins fine que celui de potasse; de plus il n'est pas cristallin.

Ce procédé d'analyse par le sel ammoniac ne peut pas être appliqué, comme on pourrait le croire, à la séparation du titane d'avec l'étain; car si l'acide titanique ne diminue pas de poids quand on le calcine avec le chlorhydrate d'ammoniaque, il s'en perd constamment une certaine quantité quand le mélange renferme de l'oxyde d'étain.

Dans l'analyse des sulfates, l'opération réussit mieux dans les

creusets de porcelaine que dans les creusets de platine, car le chlorure de potassium, qui se produit, n'entre pas si facilement en fusion, et, par conséquent, il ne s'en volatilise pas.

Les sulfates perdent complétement leur acide sulfurique de cette manière; cependant le sulfate de baryte exige des traitements réitérés, car le chlorure de baryum en fusion préserve les dernières portions de sulfate de toute décomposition ultérieure, de sorte qu'on est obligé de pulvériser le produit et de le calciner de nouveau avec du sel ammoniac. La décomposition s'opère mieux dans le creuset de platine que dans le creuset de porcelaine.

Le séléniate de baryte se transforme, par la calcination avec le sel ammoniac, en sélénium, en sélénite de baryte mêlé à du chlorure de baryum. Par une calcination prolongée on obtient un produit insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique, et qui, par conséquent, ne renferme plus de sélénium.

L'alumine pure se volatilise en majeure partie quand on la calcine avec le sel ammoniac; cependant il en reste toujours une partie qui résiste à toute décomposition ultérieure. Néanmoins, il résulte de là que, dans le dosage d'alumine où l'on précipite cette base de sa dissolution chlorhydrique, au moyen de l'ammoniaque, il est indispensable de laver soigneusement le précipité avant de le soumettre à la calcination.

Le sulfate d'alumine est moins résistant; par la calcination avec l'ammoniaque il se volatilise complétement.

Ce résultat cependant ne saurait être appliqué à l'analyse de l'alun du commerce, car il se forme toujours des combinaisons doubles de chlorure d'aluminium et de chlorure de potassium très-difficiles à volatiliser.

La glucine se volatilise en partie comme l'alumine; le sulfate de platine et le carbonate se comportent de même.

L'oxyde de fer fond, se boursoufle et se volatilise en grande partie à l'état de chloride, et il se dépose sur les parois de l'oxyde de fer cristallin.

Les oxydes de manganèse se comportent d'une manière analogue.

L'oxyde de nickel, l'oxyde de cobalt se réduisent en nickel et en cobalt métallique très-magnétique.

L'oxyde de bismuth se réduit en métal.

Le chlorure d'argent demeure intact; l'oxyde de ce métal se réduit en argent métallique et en chlorure.

L'antimoniure d'argent $SbAg^2$ ne perd qu'une partie de son antimoine.

L'oxyde de plomb se transforme en chlorure, qui, calciné à plusieurs reprises avec du sel ammoniac et en présence de l'air, finit par se volatiliser complétement.

Il en est de même du sulfure de plomb, qui produit d'abord une masse fondue de sulfure et de chlorure.

L'acide stannique se volatilise complétement, même en présence des bases alcalines. M. H. Rose a basé là-dessus son procédé analytique.

L'oxyde de zinc ainsi que le sulfate se volatilise complétement à la faveur des vapeurs de sel ammoniac.

L'oxyde de chrome reste intact. Son alun et le chromate de potasse laissent un résidu d'oxyde de chrome et de chlorure de potassium ; le chromate neutre peut donc être dosé par ce procédé, car le résidu n'a qu'à être lavé pour laisser de l'oxyde de chrome pur.

Le nitrate d'urane est transformé en oxyde uranoso-uranique.

Libre ou combinée avec la potasse, la silice ne perd que peu ou point de son poids.

Le phosphate de soude subit une décomposition partielle ; il se volatilise du chlorure de phosphore ; mais quand on prolonge la calcination il se dégage également de l'acide chlorhydrique ; c'est un fait qui a également lieu quand on calcine un mélange d'acide phosphorique et de chlorure de baryum.

Le phosphate de chaux n'éprouve aucune altération.

L'action décomposante que le chlorhydrate d'ammoniaque exerce sur l'antimoniate de soude et que M. Rose applique à l'analyse de ce sel, peut également être utilisée dans l'analyse du sulfoantimoniate de soude (sel de Schlippe).

Il en est de même de l'arséniate de chaux et des arséniates alcalins ; mais l'arséniate de magnésie résiste à l'action du sel ammoniac ; il paraît cependant qu'avec le sulfate d'ammoniaque on arrivera à une décomposition complète.

Le borax résiste ; les fluorures, les bromures et les iodures se décomposent partiellement.

Le nitrate de potasse se décompose en totalité.

FIN.

TABLE DES AUTEURS

PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE.

Abreu. Recherches sur les principaux poisons métalliques.... Page 609
Adie. Influence de l'oxygène libre sur la pile électrique..... 18
Alexander. Sur la détermination de la densité des liquides..... 36
Anderson. Recherches sur quelques alcalis organiques, à l'aide du microscope..... 406
— Sur les phosphates à bases organiques..... 408
— Sur les produits de distillation sèche des matières animales..... 532
Andral. Recherches sur l'état d'alcalinité de quelques liquides du corps humain dans l'état de santé ou de maladie..... 590
Andrews. Sur la chaleur spécifique du brome..... 72
Arppe. Sur l'acide pyrotartrique..... 351
Baer. Recherches sur différents combustibles..... 501
— Sur quelques phosphates et pyrophosphates..... 97
Bangalari. De l'action électro-magnétique sur les vapeurs d'eau et d'alcool..... 10
Barral. Mémoire sur la statique chimique du corps humain..... 571
Barreswil et Bernard. De la présence du sucre dans le foie..... 584
Baumhauer. Sur la composition du tissu musculaire des poissons; sur l'albumine soluble des poissons..... 528
Beck. Sur une nouvelle zéolithe..... 259
Becker. Sur les nitrates de bismuth..... 135
— Sur la précipitation de l'arsenic par l'hydrogène sulfuré..... 144
Becquerel. Sur de nouvelles relations entre l'électricité, la lumière et le magnétisme..... 11
Beetz. Influence de l'oxygène libre sur la pile..... 18
Bence Jones. Analyse d'une urine pathologique..... 541
Berlin. Sur l'eau de quelques tartrates..... 349
Bernard. Sur les usages du suc pancréatique..... 570
— Constitution physiologique de l'urine et de la bile..... 579
Bernard et Barreswil. De la présence du sucre dans le foie..... 584
Bertin. Sur la polarisation circulaire magnétique..... 11
Berzelius. Sur la décomposition de l'eau par la chaleur..... 33
Bineau. Des combinaisons de l'acide sulfurique avec l'eau..... 57
— Recherches sur les combinaisons du camphre..... 380

Bley et Diesel. Sur un corps cireux retiré du succin..... Page 372
— Examen chimique des feuilles de séné..... 460
Blumenau. Précipitation du fer par les sulfhydrates alcalins en présence de l'acide tartrique..... 123
— Formation d'acide ferrique ou d'acide manganique dans l'acide phosphorique fondant..... *ibid.*
— Titane trouvé dans un haut fourneau..... 152
— Sur l'acide picrique..... 357
— Action de l'acide nitrique sur le camphre..... 381
— Sur l'oxydation du sang-dragon par l'acide nitrique..... 392
Blyth. Sur la condurrite..... 250
Bobierre et Dureau. Sur une modification dans l'emploi du sang propre à clarifier les sirops..... 567
Boedecker. Présence de la berbéridine dans la racine de columbo.. 425
Boissière et Possoz. Notice sur la fabrication des cyanures par l'azote de l'air..... 293
Bolley. Nouvelle combinaison de l'acide borique avec la soude..... 111
Bouquet. Mémoire sur quelques sels à base de protoxyde d'étain... 130
Boussingault. Observations sur l'influence que le sel ajouté à la ration des vaches peut exercer sur la proportion du lait..... 568
— Recherches sur l'influence que certains principes alimentaires peuvent exercer sur la portion de matières grasses contenues dans le sang..... 568
Boutigny et Hutin. Conservation des bois de construction et particulièrement des traverses de chemins de fer..... 502
Boutron-Charlard et Henry. Analyse chimique des eaux qui alimentent les fontaines publiques de Paris..... 273
Bouvier et Chatin. Composition du sang dans un cas de scorbut, et nouveau moyen de doser la fibrine du sang humain..... 563
Brandis. Sur les ferrocyanures de strychnine et de brucine..... 296
— Sur une combinaison de chlorhydrate de strychnine avec le cyanure de mercure..... 300
Brodie. Sur la nature chimique de la cire..... 365
Bunsen. Dosage de l'urée..... 305
Cahours. De l'action de l'acide hydrosulfurique sur les nitriles..... 288
— Recherches relatives à l'action du perchlorure de phosphore sur les matières organiques..... 288
— Remarques au sujet du travail de M. Gerhardt sur les huiles essentielles..... 373
— De l'action de l'acide hydrosulfurique sur le cumène nitrique et binitrique..... 374
— De l'action de l'acide nitrique fumant et du mélange d'acides sulfurique et nitrique sur le salicylate de méthylène et son isomère, l'acide anisique..... 377
— Note sur le furfurol..... 415
— Sur la composition de l'aposépédine ou leucine..... 426
Casanti. Moyen de distinguer le sang de l'homme..... 565
Channig. Action de l'acide carbonique solide sur les oxydes..... 82

Chatin. Études de physiologie végétale faites au moyen de l'acide arsénieux..... Pagé 524
Chatin et Bouvier. Composition du sang dans un cas de scorbut, et nouveau moyen de doser la fibrine du sang humain..... 563
Chaudelon. Préparation du sulfure de carbone..... 47
Chautard et Dessaignes. Observations de chimie organique..... 291
Chevallier et Gobley. Recherches de l'arsenic dans les eaux et dans les dépôts de plusieurs sources minérales d'Alsace..... 276
Chevallier et Schæufelé. Recherches de l'arsenic dans les eaux et dans les dépôts de plusieurs sources minérales d'Alsace..... 276
Claudet. Des actions qu'exercent les radiations solaires sur les plaques d'iodure, de chlorure ou de bromure d'argent, lorsqu'elles sont modifiées par des verres rouges, orangés et jaunes, et aussi par les vapeurs de l'atmosphère..... 195
Clemm. Préparation du cyanate de potasse et de l'urée..... 302
Cloez. Préparation de l'acide formique..... 334
Connell. Sur un minéral analogue à l'aurichalcite..... 250
— Sur l'harmotome à base de chaux..... 258
— Sur le précipité produit dans les eaux de source et de rivière.... 278
Courtive (de). Sur le haschisch..... 461
Credner. Sur le vanadiate de cuivre et le psylomélane..... 233
Croockewit. Sur quelques alliages ou amalgames..... 195
Custer. Sur quelques combinaisons doubles de cyanure de mercure. 298
Damour. Sur un hydrosilicate d'alumine..... 253
Dana. Analyse du coprolithe..... 241
Debus. Sur la garance..... 427
Delafosse. Relations entre la composition atomique et les formes cristallines..... 205
Delesse. Procédés mécaniques pour déterminer la composition chimique des roches..... 194
— Analyse d'un schiste à base de magnésie, de Villa-Rota..... 254
— Sur la terre verte de Vérone..... 255
— Sur la diorite orbiculaire de Corse..... 257
— Sur le chrysothil des Vosges..... 260
Deschamps d'Avallon. Sur la présence du cuivre dans le sang de l'homme..... 561
Descloizeaux. Sur la forme cristalline du malakon..... 253
Despretz. Sur de nouvelles relations entre l'électricité, la lumière et le magnétisme..... 11
Dessaignes et Chautard. Observations de chimie organique..... 291
Diesel et Bley. Sur un corps cireux retiré du succin..... 372
— Examen chimique des feuilles de séné..... 460
Doepping. Sur la combinaison de l'acide sulfureux avec l'eau..... 56
Drinkwater. Sur l'alcool absolu..... 324
Duflos. Sur le fer météorique de Seelasgen..... 245
Dulk. Sur la résine de Dammar..... 389
Dumas. Sur le protoxyde d'azote liquide..... 66

Dureau et Bobierre. Sur une modification dans l'emploi du sang propre à clarifier les sirops..... Page 567
Ebelmen. Mémoire sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche, et sur ses applications à la reproduction des espèces minérales..... 41
— De l'emploi de l'hydrogène sulfuré dans les analyses par la voie sèche..... 180
Enderlin. Recherches chimico-physiologiques..... 553
Engelhardt. Différences entre l'acide lactique du sucre et celui retiré de la chair musculaire..... 344
— Sur le lactate de bismuth..... 346
— Analyse de la chabasite..... 257
Erdmann. Sur les analyses des cendres de plantes..... 505
Erdmann et Marchand. Sur l'acide mellitique..... 338
Erlenmeier et Fresenius. Sur l'analyse des combinaisons qui renferment des phosphates, des silicates et des arséniates d'alumine, d'oxydes de fer et de manganèse..... 186
Faraday. Sur les rapports entre la lumière et le magnétisme, et sur les différences entre les états ferro-magnétiques et diamagnétiques de la matière..... 10
— Sur l'état magnétique de toutes les substances..... *ibid.*
— Sur le diamagnétisme de la flamme et des gaz..... *ibid.*
— Sur de nouvelles relations entre l'électricité, la lumière et le magnétisme..... 11
Fauré. Examen analytique des bois de chêne employés dans la tonnellerie et de leur action sur les vins et les alcools..... 462
Favré et Silbermann. Sur la chaleur spécifique de quelques liquides. 26
— Recherches sur la chaleur dégagée pendant les combinaisons chimiques..... 41
Fehling. Titane trouvé dans un haut fourneau..... 152
— Sur le dosage du brome dans les soles salines..... 183
— Composition du sel gemme, des eaux mères et de ses produits, des salines de Wurtemberg..... 237
Figuier et Mialhe. Examen comparatif des principales eaux minérales salines d'Allemagne et de France, sous le rapport chimique et thérapeutique..... 263
Filhol. Analyse des dépôts de plusieurs sources ferrugineuses et de quelques terrains riches en oxyde de fer..... 277
— Analyse de l'eau minérale de Siradau..... 281
— Études de physiologie végétale faites au moyen de l'acide arsénieux..... 524
— Études sur les procédés de carbonisation usités en médecine légale..... 613
Fischer. Sur les nitrites..... 102
— Sur le palladium..... 178
— Sur le fer météorique de Braunau..... 245
Fleitmann. Sur les deux états du soufre dans les matières organiques. 290
Fleitmann et Henneberg. Sur les phosphates..... 90

FLEITMANN et HENNEBERG. Sur quelques pyrophosphates doubles. Page 96
FORDOS et GÉLIS. Sur l'analyse des composés oxygénés du soufre... 182
FRANKLAND et KOLBE. Sur les produits de décomposition de l'éther cyanhydrique 310
— Sur la constitution chimique des acides volatils à 4 équivalents d'oxygène et sur celle des nitriles. 329
FRÉMY. Recherches sur les hydrates..... 83
— Mémoire sur la maturation des fruits 507
FRERICHS et WŒHLER. Modifications que diverses substances éprouvent en passant dans l'urine..... 573
FRESENIUS et ERLENMEIER. Sur l'analyse des combinaisons qui renferment des phosphates, des silicates et des arséniates d'alumine, d'oxydes de fer et de manganèse... 186
FRITZSCHE. Sur la constitution et la nomenclature des fulminates... 302
— Sur le rouge d'harmaline..... 439
— Suite aux recherches sur les graines de *peganum harmala*..... 440
GANNAL Procédés de conservation..... 606
GAUDIN. Recherches sur les matières réfractaires..... 43
GAULTIER DE CLAUBRY. Recherches des métaux à la suite d'un empoisonnement..... 612
GAY-LUSSAC. Mémoire sur l'eau régale..... 67
GÉLIS et FORDOS. Sur l'analyse des composés oxygénés du soufre.... 182
GENTH. Étude des produits volcaniques de l'Hékla..... 219
— Analyse de minéraux..... 226
GERDING. Sur un principe particulier de l'œnanthe fistuleuse..... 458
GERHARDT. Sur les phosphates de plomb. 138
— Sur les nitrates de mercure..... 175
— Sur la chloracétamide et la chlocarbétamide..... 222
— Recherches sur les huiles essentielles..... 373
GERHARDT et LAURENT. Recherches sur les modifications de l'acide tartrique et paratartrique par la chaleur..... 347
— Sur deux dérivés de la morphine et de la narcotine..... 410
— Recherches sur les anilides..... 417
— Sur la composition de l'aposépédine ou leucine..... 426
— Sur la composition de l'orcine et de ses dérivés..... 446
GLADSTONE. Sur les nitrates de cuivre et de bismuth..... 137
— Formation d'urée et de sulfo-cyanogène au moyen de l'acide fulminique..... 303
GOBLEY et CHEVALLIER. Recherches de l'arsenic dans les eaux et dans les dépôts de plusieurs sources minérales d'Alsace..... 276
GODEFRIN. Sur la préparation du chloroforme..... 323
GOERGEY. Sur les acides gras du beurre de coco..... 331
GORUP-BESANEZ. Présence de la silice dans le règne animal..... 580
GRANGE. Analyse d'eaux minérales de la vallée de l'Isère, et rôle physiologique de ces eaux..... 265
GREGORY. Sur l'acide inosique de la chair musculaire..... 423
GROVE. Sur des effets particuliers du refroidissement de l'hydrogène et de ses composés, dans les cas d'ignition voltaïque..... 20

HANKEL. Sur la théorie du diamagnétisme..... Page 11
HAUTZ. Sur quelques chlorures doubles de la série magnésienne... 106
HAWKHURST. Analyse des cendres de houblon..... 506
HEINTZ. Sur les phosphates de manganèse..... 124
— Sur l'eau du nitrate de bismuth..... 136
— Sur la séparation de la magnésie d'avec les alcalis..... 185
— Sur la créatine et la créatinine..... 423
— Sur l'analyse des cendres de plantes..... 506
HENNEBERG. Analyse du sang de poule..... 566
HENNEBERG et FLEITMANN. Sur les phosphates..... 90
— Sur quelques pyrophosphates doubles..... 96
HENRY. Composition de l'or de la Californie..... 252
HENRY (Ossian). Sur la présence de l'iodure de sodium dans différents échantillons de sel gemme..... 111
— Analyse de l'eau minérale de Siradau..... 281
— Analyse de l'eau de trois sources ferrugineuses découvertes au Ceyla, près Aubin (Aveyron)..... 281
— Sur une eau ferrugineuse découverte à Bagnères-de-Bigorre.... 283
— Analyse de l'eau minérale de Rieumajou..... 283
HENRY (Ossian fils). Sur l'existence de deux nouveaux corps de la série amylique..... 326
HENRY et BOUTRON-CHARLARD. Analyse chimique des eaux qui alimentent les fontaines publiques de Paris..... 273
HÉRAPATH. Manière d'enlever les taches de nitrate d'argent sur le linge..... 195
HERMANN. Sur les minéraux hétéromères en général et sur la composition des épidots..... 212
— Recherches sur les minéraux tantalifères..... 232
— Essais pour préparer des sels de sesquioxyde de manganèse..... 126
HERVIER et SAINT-LAGER. Recherches sur les quantités d'acide carbonique exhalé par le poumon à l'état de santé et de maladie ... 598
HEUREUSE (D'). Action du fer et du zinc sur l'acide sulfurique et ses combinaisons..... 78
HOCHSTETTER. Analyse du spath calcaire d'Andréasberg..... 240
HOFMANN (Wilhelm). Action de l'acide nitrique sur l'huile de pomme de terre..... 325
— Recherches sur les bases organiques volatiles..... 393
HRUSCHAUER. Sur le tétradymite de Schubkau..... 234
HUNT. De l'influence supposée du magnétisme sur les actions chimiques..... 10
HURAUT et LAROCQUE. Sur la préparation du chloroforme..... 323
HUTIN et BOUTIGNY. Conservation des bois de construction et particulièrement des traverses de chemin de fer..... 502
ILIMOFF. Analyse du wolkhonskoït d'Okhansk..... 262
JACKSON. Analyse de l'eau de mer prise à différentes profondeurs... 279
JOURDAN. Mélanges frigorifiques..... 76
JURASKY. Sur le kéramohalite..... 242
KANE. Sur le carbonate de protoxyde de manganèse natif..... 124

KARMARSCH. Sur la densité des alliages d'argent, et sur les pertes que l'argent monnayé éprouve par la circulation..... Page 199
KEMP. Sur l'ammoniaque de l'atmosphère..... 293
KERCKHOFF (VAN). Analyse d'une eau minérale de Mondorff, près de Luxembourg..... 280
KERNDT. Analyse de minéraux..... 222
KESSLER. Sur les acides polythioniques, et sur quelques hyposulfites.. 48
— Sur la préparation du chloroforme..... 323
— Sur le tartrate d'antimoine et de strontiane et sur une combinaison de ce sel avec le nitrate de strontiane..... 350
KOBELL (DE). Sur le chloropale 229
— Sur le kreittonite, nouvelle variété de spinelle..... 242
KOKSCHAROW. Sur le bagrationite, nouveau minéral..... 243
KOLBE. Préparation du ferricyanure de potassium..... 301
— Oxydation par l'oxygène développé au moyen d'un courant électrique..... 19
KOLBE et FRANKLAND. Sur les produits de décomposition de l'éther cyanhydrique..... 310
— Sur la constitution chimique des acides volatils à 4 équivalents d'oxygène et sur celle des nitriles..... 329
KOLMODIN et SVANBERG. Sur l'acide ricinolique..... 364
KOPP (Hermann). Sur les points d'ébullition; sur l'équivalent de la silice..... 30
— Sur la chaleur spécifique de quelques liquides..... 26
KOPP (Émile). Recherches sur les principes constituants du baume de Tolu..... 382
KOSMANN. Recherches sur l'action chimique de quelques sels acides sur le chlorure amido-mercurique..... 176
KRAEMER. Sur quelques acides organiques..... 355
KUGLER. Analyse du cyanure de plomb..... 302
LADE. Analyse de l'eau de puits de Wisbaden..... 279
LAMINNE. Analyse de l'eau minérale de Tongres (Belgique)..... 284
LANDERER. Eaux minérales de l'Orient..... 271
LAROCQUE et HURAUT. Sur la préparation du chloroforme 323
LASSAIGNE. Sur la solubilité de quelques carbonates dans l'acide carbonique..... 90
— De la solubilité du phosphate des os dans la solution aqueuse de chlorure de sodium et de quelques sels..... 113
— Composition d'un calcul vésical de tortue 543
— Dissolution des matières organiques appliquée aux recherches médico-légales..... 613
LAURENT (Aug.). Sur les rapports qui existent entre la forme et la composition de quelques corps..... 1
— Sur l'isomorphisme des oxydes RO et R^2O^3..... *ibid.*
— Sur les combinaisons euxanthiques et les produits de l'action du chlore sur l'acide citrique..... 343
— Sur les alcaloïdes chlorés et bromés..... 407
— Action de l'acide nitrique sur la brucine..... 412

LAURENT et GERHARDT. Recherches sur les modifications des acides tartrique et paratartrique par la chaleur..... Page 347
— Sur deux dérivés de la morphine et de la narcotine..... 410
— Recherches sur les anilides..... 417
— Sur la composition de l'aposépédine ou leucine..... 426
— Sur la composition de l'orcine et de ses dérivés..... 446
LEBOURDAIS. Mémoire sur les principes immédiats des végétaux, leur nature et la manière de les obtenir..... 457
LEFORT (JULES). Mémoire sur les carbonates métalliques..... 84
LEPAGE. Sur les feuilles de laurier-cerise..... 459
LEUCHTENBERG (duc de). Sur un précipité noir qui se forme au pôle électro-positif, pendant la décomposition du sulfate de cuivre par la pile..... 139
LIEBIG. De l'influence du temps sur la formation des combinaisons chimiques..... 287
— Moyen pour désacidifier les vieux vins du Rhin..... 501
LIÈS. Sur la composition du butyrate de cuivre..... 334
LIST. Sur le prétendu hydrate de térébenthine..... 375
LOUYET. Sur la distillation de la résine commune..... 388
— Sur les falsifications des céréales..... 486
LUDWIG. Sur le phosphate de baryte..... 114
— Sur le suc de la soie..... 535
MALAGUTI. Sur la chloracétamide et la chlocarbétamide..... 322
MAQUET. Emploi de l'ammoniaque dans la fabrication du sucre de betterave..... 339
MARCHAL et POGGIALE. Analyse du sang artériel et du sang veineux.. 564
MARCHAND. Nouvelle méthode pour déterminer la densité des gaz. — Densité de l'oxygène, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'acide sulfureux..... 37
— Poids de l'atmosphère..... 40
— Sur la stabilité des sulfovinates..... 318
— Sur l'identité de l'acide picrique, de l'acide chrysolépique et de l'acide nitrophénisique..... 357
— Présence de l'urée dans l'humeur vitreuse de l'œil..... 540
— Sur l'acide carbonique de l'urine et du lait..... 540
— Sur le rôle de l'azote dans le phénomène de la respiration..... 606
MARCHAND et ERDMANN. Sur l'acide mellitique..... 338
MARCHAND (E.). Analyse de l'eau ferrugineuse de Valmont..... 282
MATTEUCCI. Influence du magnétisme sur la lumière polarisée..... 10
MATTHIESSEN. Recherches sur les effets rotatoires (optiques) des pôles d'un électro-aimant sur les corps solides transparents..... 11
MEIER. Sur le bois de santal..... 446
MELSENS. De l'absence du cuivre et du plomb dans le sang..... 561
MENGARDUQUE. Sur un nouvel alcaloïde (pseudo-quinine)..... 413
MERCK. Nouvelle base organique de l'opium..... 409
MEYER. Sur la séparation de l'antimoine d'avec l'arsenic..... 192
MEYNIER. Préparation d'un tissu idio-électrique..... 337
MIALHE et FIGUIER. Examen comparatif des principales eaux minéra-

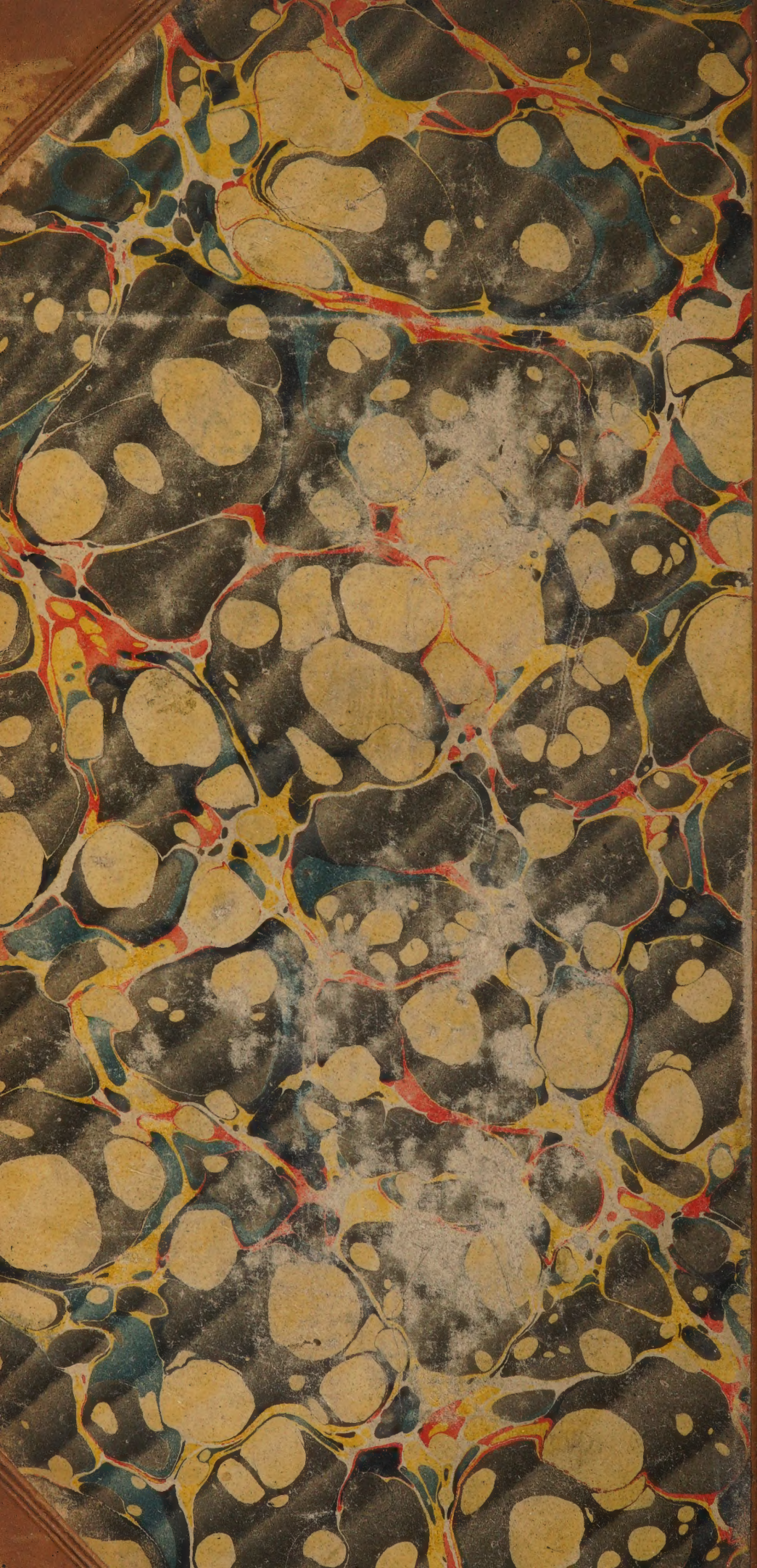
les salines d'Allemagne et de France, sous le rapport chimique et thérapeutique ..... Page 263
MILLER. Analyse du fer forgé produit par cémentation avec la fonte. 119
MILLON. Note sur l'acide hypochloreux et sur les chlorures de soufre. 71
— De la proportion d'eau et de ligneux contenue dans le blé et dans ses principaux produits..... 463
— Sur un réactif propre aux composés protéiques..... 538
— De la présence normale de plusieurs métaux dans le sang de l'homme, et de l'analyse des sels fixes contenus dans ce liquide... 561
MITSCHERLICH. Sur le développement et la composition des conferves..... 515
MOBERG. Sur le protoxyde de chrome..... 144
MOHR. Sur la réduction du chlorure d'argent..... 177
MULDER. Sur le dosage du phosphore dans les combinaisons organiques..... 289
— Sur quelques combinaisons protéiques des végétaux..... 528
— Sur la protéine de la chair musculaire..... *ibid.*
NICKLÈS (J.). Rapports entre la composition et la forme..... 8
— Sur les nitrites..... 102
— Sur une cause de variations dans les angles des cristaux artificiels. 207
NIEPCE DE SAINT-VICTOR. Mémoire sur les propriétés particulières de l'iode, du phosphore, de l'acide azotique, etc 73
NŒLLNER. Sur les dosages d'azote..... 284
NORDENFELDT et SVANBERG. Sur l'équivalent de la magnésie..... 115
OERSTED. Expériences sur le diamagnétisme..... 11
ONNEN. Analyse de quelques variétés de cuivre de Chine..... 198
OSANN. Sur la densité des corps solides..... 33
— Sur l'ozone..... 73
PASTEUR. Recherches sur le dimorphisme..... 1
— Recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le sens du pouvoir rotatoire. 4
— Étude des phénomènes relatifs à la polarisation rotatoire des liquides..... 41
— Sur le chloride arsénieux et sur les arsénites..... 99
PAYEN. Température que peuvent supporter les sporules de l'*oïdium aurantiacum* sans perdre leur faculté végétative..... 531
PERCY. Sur les scories des hauts fourneaux..... 200
PERSON. Sur la loi qui règle la chaleur latente de vaporisation..... 28
— Relation entre le coefficient d'élasticité des métaux et leur chaleur latente de fusion..... 32
— Sur la congélation du mercure et sur sa chaleur latente de fusion. 169
PERSOZ. Des dangers qui peuvent résulter, dans les constructions, de l'action des dissolutions salines, notamment de l'urine sur le fer.. 123
— Nouveau procédé de culture de la vigne..... 516
PETTENKOFER. Sur la présence du platine dans les monnaies aurifères..... 177
PHILIPPS. Sur quelques propriétés de l'alumine..... 117
PIERRE (Isidore). Sur la combinaison de l'acide sulfureux avec l'eau. 56

PIERRE (Isidore). Recherches sur les combinaisons du silicium. Page 73
PIPPING. Sur un nouveau minéral.... 259
PIRIA. Recherches sur la composition chimique de l'asparagine..... 453
— Moyen de reconnaître le sang répandu sur les vêtements..... 567
PLUCKER. Action répulsive des pôles de l'aimant sur les axes optiques des cristaux..... 11
— Sur la loi qui règle la dépendance du magnétisme et du diamagnétisme de la température..... *ibid.*
— Polarité diamagnétique..... *ibid.*
— Rapports entre le magnétisme et le diamagnétisme..... *ibid.*
— Détermination de l'intensité des forces magnétiques et diamagnétiques..... *ibid.*
— Influence des aimants sur les liquides et les gaz..... *ibid.*
POGGENDORFF. Sur quelques hydrures métalliques..... 76
— Propriétés électriques et magnétiques de l'aluminium..... 116
— Sur la coloration du bismuth par la voie galvanique..... 134
POGGIALE et MARCHAL. Analyse du sang artériel et du sang veineux.. 564
POLECK. Sur les produits de distillation de la cire d'abeilles et sur un corps résineux des végétaux parasites..... 371
POSSOZ et BOISSIÈRE. Notice sur la fabrication des cyanures par l'azote de l'air..... 293
POUILLET. Sur de nouvelles relations entre l'électricité, la lumière et le magnétisme..... 11
PRELIER. Préparation de l'acide sulfurique sec et fumant..... 56
RÆWSKY. Sur le dosage de l'acide pyrophosphorique, et sur la combinaison des phosphates calcaires..... 112
— Recherches sur les divers composés platiniques dérivés du sel vert de Magnus..... 178
— Mémoire sur les combinaisons de platine avec la nicotine..... 411
— Recherches sur les sels anilico-platiniques..... 422
RAMMELSBERG. Sur les scories des hauts fourneaux..... 200
— Sur le psylomélane..... 233
— Sur la composition chimique du chiolithe..... 241
— Sur la composition de la pierre météorique de Juvénas, et sur les acides phosphorique et titanique qu'elle contient..... 244
— Sur le fer météorique de Seelasgen..... 245
— Sur la composition de l'hisingérite..... 261
— Sur quelques cuprocyanures..... 301
READE. Sur deux nouveaux sels d'or..... 180
REDTENBACHER. Sur la constitution de la taurine et sur un isomère de celle-ci..... 551
REES (C. O.). Sur une fonction des corpuscules rouges du sang et sur la marche de l'artérialisation..... 565
REICH. Action de l'électro-aimant sur les corps diamagnétiques..... 11
— Présence du succin dans les bois fossiles..... 228
REINSCH. Coloration bleue de la flamme du chalumeau par le fer, sous l'influence du chlore..... 122
— Formation du prussiate rouge par voie galvanique..... 302

Reinsch. Sur la racine de meum.... Page 460
Riegel. Action de l'hydrogène sulfuré sur les sels de zinc en présence d'un acide libre.... 119
— Analyse de la pyrolusite de Krettaich.... 244
— Sur le thé et le café colorés artificiellement.... 457
— Analyse des baies de la vigne sauvage (*vitis sylvestris*).... 460
Robiquet. Note sur l'identité des acides picrique et chrysolépique.. 358
Rochleder. Sur l'acide café tannique. — Sur l'acide de l'*ilex paraguayensis*.... 355
Rogers (R. E. et W. B.). Sur l'oxydation du diamant par voie humide.... 46
— Sur l'absorption du gaz acide carbonique par l'acide sulfurique... 48
— Sur un nouveau procédé pour analyser le graphite naturel et artificiel.... 182
Rollmann. Action de l'acide nitrique sur le fer au point de vue galvanique.... 120
Rose (Gustave). Sur la composition chimique de la pyrite magnétique.... 247
— Sur les causes d'erreurs qui peuvent se produire dans la détermination des densités des corps solides à l'état de division extrême. 33
Rose (Henry). Sur la densité de l'alumine, de la glucine, de la magnésie et de l'oxyde de fer.... 117
— Sur l'isomérie de l'acide stannique.... 128
— De l'influence de la température sur le poids spécifique de l'acide niobique.... 166
— Sur l'ilmenium.... 166
— Sur la densité de l'acide pélopique.... 167
— Sur la densité de l'acide tantalique.... 168
— Dosage de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain.... 192
— Sur le dosage de l'acide molybdique.... 193
— Sur le verre aurifère.... 203
— Sur l'emploi du sel ammoniac dans la chimie analytique.... 614
Roucher. Recherches sur les oxydochlorures de mercure.... 173
Sacc. Analyse du chloride liquide de sélénium.... 59
— Sur la nutrition des poules.... 585
Saint-Évre. Sur de nouveaux dérivés de l'iodoforme.... 324
— Sur de nouveaux corps chlorés.... 336
Saint-Lager et Hervier. Recherches sur les quantités d'acide carbonique exhalé par le poumon à l'état de santé et de maladie.... 598
Salvétat. Sur un hydrate naturel d'acide silicique.... 228
— Analyse de quelques grès cérames.... 230
Sartorius. Sur l'arséniure de cobalt.... 247
Schæufelé et Chevallier. Recherches de l'arsenic dans les eaux et dans les dépôts de plusieurs sources minérales d'Alsace.... 276
Schaffgotsch. Sur la densité du sélénium.... 58
Scharling. Sur une espèce particulière d'huile de baleine.... 361
— Sur les principes solides de l'huile de ricin.... 364

SCHEERER. Sur quelques objections qu'on a faites à la théorie de l'isomorphisme polymère..... ... v..... Page 210
SCHLIEPER. Oxydation de l'acide urique au moyen du ferricyanure de potassium.... 307
SCHLOSSBERGER. Présence de la créatine dans les muscles de l'homme.. 423
— Présence du cuivre dans les tourteaux de lin du commerce..... 462
— Recherches sur le principe de la rhubarbe qui passe dans l'urine.. 578
SCHMIDT. Sur une variété d'asbeste de Zœblitz..... 260
SCHNEIDER. Sur le fer météorique de Seelasgen..... . 245
— Analyse d'un minerai de nickel..... 249
— Analyse d'un amalgame d'or natif..... 251
— Sur l'agalmatholithe..... 262
SCHOENBEIN. Action du charbon végétal sur le chlore, le brome, l'iode, etc..... 47
— Sur l'odeur du phosphore..... 65
— Sur la production de l'ozone au moyen de l'oxygène..... 73
— Action de la lumière sur l'iodure de plomb mêlé d'empois d'amidon..... 138
— Sur la résine de gayac..... . 392
SCHROETTER. Sur une nouvelle modification du phosphore..... 60
SCHULTZE. Sur l'amiduline..... 336
— Sur l'agrostemmine. 425
SCHUNCK. Sur la garance..... 427
SCHWARZ. Sur l'acide mellitique et ses produits de décomposition... 338
SCHWEIZER. Sur un nouveau produit de distillation du bois..... .. 504
SHEPARD. Sur des minerais d'or et de platine..... 252
SILBERMANN et FAVRE. Sur la chaleur spécifique de quelques liquides.. 26
— Recherches sur la chaleur dégagée pendant les combinaisons chimiques..... 41
SILLIMANN. Sur l'hydrate de nickel, nouveau minéral..... 248
SMITH. Rapport sur la nature de l'air et de l'eau des villes 74
SMITH. (Lawrence). Sur le medjidite et le liebigite..... 249
SONNENSCHEIN. Séparation des alcalis d'avec la magnésie, au moyen du carbonate d'argent..... 185
STEIN. Décomposition de l'acide sulfurique par l'hydrogène sulfuré. 55
STENHOUSE. Sur la chloropicrine..... 359
— Action du chlore sur l'acide anilique. 361
— Sur les principes colorants des lichens..... 447
— Sur l'alpha et le bêta orcine..... 447
STRECKER. Sur la loi de saturation des combinaisons copulées 286
— Recherches sur la bile de bœuf..... 543
STRUVE et SVANBERG. Sur le molybdène, son équivalent et quelques-unes de ses combinaisons..... 153
SUCKOW. Sur l'efflorescence..... 209
SVANBERG. Sur la densité de la zircone..... 115
— Sur le poids atomique du mercure..... 168
— Sur l'aphtonite, nouveau minéral argentifère..... 251
— Oligoclase à base de chaux 255

SVANBERG et KOLMODIN. Sur l'acide ricinolique..... Page 364
SVANBERG et NORDENFELDT. Sur l'équivalent de la magnésie..... 115
SVANBERG et STRUVE. Sur le molybdène, son équivalent et quelques-unes de ses combinaisons..... 153
THÉNARD (Paul). Sur le phosphure de chaux..... 112
TILGHMANN. Action de la vapeur d'eau sur les sels..... 77
TILLEY. Sur l'œnanthol et ses produits de décomposition..... 327
TRAUBE. Sur quelques composés du chrome..... 144
TREZ (DE). Présence du sélénium dans l'iodure de potassium du commerce..... 59
ULEX. Sur la struvite..... 236
— Sur le bicarbonate d'ammoniaque natif..... *ibid.*
UNGER. Sur la fabrication de la soude artificielle..... 107
VAN-DER-MARK. Présence de l'iode dans le *jungermannia albicans*... 72
VILLAIN. Sur les sophistications des farines..... 495
VIOLETTE. Mémoire sur la carbonisation du bois par la vapeur d'eau. 503
VŒGELI. Sur de nouvelles combinaisons de l'acide phosphorique avec l'éther..... 313
VOGEL. Action du protoxyde d'azote sur les plantes..... 524
VOGEL fils. Sur le gutta-percha..... 461
VOHL. Dosage de l'acide carbonique..... 181
WAGNER. Observations sur la nature du ferment..... 498
WARD. Expériences sur la cristallisation sous une haute pression.. 40
WEBER. Effets du diamagnétisme d'après les lois des courants induits..... 11
WEIDENBUSCH. Sur quelques produits de décomposition de l'aldéhyde. 319
WERTHER. Sur les combinaisons de l'oxyde d'urane avec les acides phosphorique et arsénique. Analyse du chalkolithe et de l'uranite. 140
— Arséniate double d'urane et de cuivre..... 144
— Dosage de l'arsenic..... 191
WETHERILL. Analyse de l'hyposulfite de quinine..... 413
WETZLAR. Action de l'acide nitrique sur le fer, au point de vue galvanique..... 120
WILLIAMSON. Sur la transformation de l'oxamide en urée..... 304
WINCKLER. Sur un nouvel alcaloïde du quinquina..... 415
WITTSTEIN. Sur le valérate de zinc..... 335
WŒHLER. Propriétés électriques et magnétiques de l'aluminium... 116
— Sur une combinaison d'acide butyrique et d'arsenic..... 335
— Sur la composition du quinon..... 452
— Action des acides sur l'amygdaline..... 454
— Présence de l'urée dans l'humeur vitreuse de l'œil..... 540
— Présence de la salicine et de l'acide carbolique dans le castoréum. 590
WŒHLER et FRERICHS. Modifications que diverses substances éprouvent en passant dans l'urine..... 573
WOESTYN. Sur les chaleurs spécifiques..... 21
WOLFF. Recherches comparatives des substances minérales contenues dans les différentes parties du marronnier d'Inde (*æsculus hippocastanum.*)..... 518

WURTZ. Sur l'éther cyanique et le cyanurate de méthylène. Page 310
ZANTEDESCHI. De l'universalité du magnétisme 10
— Des mouvements que présente la flamme soumise à l'influence électro-magnétique 10
ZWENGER. Sur la constitution chimique de la cholestérine 454

FIN DE LA TABLE DES AUTEURS.